



BEST AVAILABLE COPY

DE 100 38 037 A 1

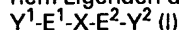
71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Bartsch, Michael, Dr., 67433 Neustadt, DE;
Kunsmann-Keitel, Dagmar Pascal, Dr., 67117
Limburgerhof, DE; Baumann, Robert, Dr., 68161
Mannheim, DE; Haderlein, Gerd, Dr., 64283
Darmstadt, DE; Siegel, Wolfgang, Dr., 67117
Limburgerhof, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Zur Herstellung von Nitrilen geeigneter Katalysator und Verfahren zur Herstellung von Nitrilen

57 Katalysator, enthaltend einen Nickel (0) komplex mit einem Liganden der Formel (I)



worin

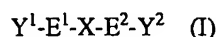
X für Arylen oder Heteroarylen steht, wobei die Arylen- oder Heteroarylengruppe einen, zwei, drei oder mehr Substituenten ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Acyl, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl oder NZ^1Z^2 tragen können, wobei Z^1 und Z^2 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, wobei die Arylen- oder Heteroarylengruppe ein- oder zweifach mit Cycloalkyl, Aryl, Heterocycloalkyl und/oder Heteroaryl anelliert sein kann, wobei die Cycloalkyl-, Aryl-, Heterocycloalkyl- oder Heteroarylgruppen einen, zwei oder drei Substituenten ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Acyl, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl oder NZ^3Z^4 tragen können, wobei Z^3 und Z^4 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,

E^1 , E^2 unabhängig voneinander für O oder NZ^5 steht, wobei Z^5 für Alkyl, Aryl, Heteroaryl oder $SiZ^6Z^7Z^8$ steht, wobei die Alkyl, Aryl oder Heteroarylgruppen einen, zwei oder drei der Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Acyl, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl oder NZ^9Z^{10} tragen können, wobei Z^9 und Z^{10} gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und wobei Z^6 , ...

DE 100 38 037 A 1



[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator, enthaltend einen Nickel(0)komplex mit einem Liganden der Formel (I)

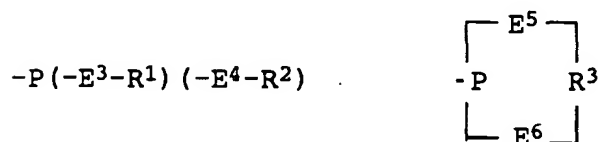


worin

X für Arylen oder Heteroarylen steht, wobei die Arylen- oder Heteroarylengruppe einen, zwei, drei oder mehr Substituenten ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Acyl, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl oder NZ^1Z^2 tragen können, wobei Z^1 und Z^2 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, wobei die Arylen- oder Heteroarylengruppe ein- oder zweifach mit Cycloalkyl, Aryl, Heterocycloalkyl und/oder Heteroaryl anelliert sein kann, wobei die Cycloalkyl-, Aryl-, Heterocycloalkyl- oder Heteroarylgruppen einen, zwei oder drei Substituenten ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Acyl, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl oder NZ^3Z^4 tragen können, wobei Z^3 und Z^4 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,

E^1 , E^2 unabhängig voneinander für O oder NZ^5 steht, wobei Z^5 für Alkyl, Aryl, Heteroaryl oder $SiZ^6Z^7Z^8$ steht, wobei die Alkyl, Aryl oder Heteroarylgruppen einen, zwei oder drei der Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Acyl, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl oder NZ^9Z^{10} tragen können, wobei Z^9 und Z^{10} gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und wobei Z^6 , Z^7 und Z^8 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen

Y^1 , Y^2 gleich oder unterschiedlich sein können und unabhängig voneinander für einen Rest der Formeln (II.1) oder (II.2) stehen



II.1

II.2

worin

E^3 , E^4 , E^5 , E^6 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander eine chemische Bindung sein können oder unabhängig voneinander für O oder NZ^{11} steht, wobei Z^{11} für Alkyl, Aryl, Heteroaryl oder $SiZ^{12}Z^{13}Z^{14}$ steht, wobei die Alkyl, Aryl oder Heteroarylgruppen einen, zwei oder drei der Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Acyl, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl oder $NZ^{15}Z^{16}$ tragen können, wobei Z^{15} und Z^{16} gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und wobei Z^{12} , Z^{13} und Z^{14} gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,

R^1 , R^2 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander eine Cycloalkyl-, Aryl-, Heterocycloalkyl- oder Heteroarylgruppe ist, wobei die Gruppe je einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano oder Carboxyl tragen können,

R^3 zusammen mit dem Teil des Systems $-E^5-P-E^6-$, an den es gebunden ist, für einen 5-, 6-, 7- oder 8-gliedrigen Heterocyclus steht, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl anelliert sein kann, wobei die anellierten Gruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano oder Carboxyl tragen können, oder Salze oder Mischungen davon,

Verfahren zur Herstellung solcher Katalysatoren, Verfahren zur Hydrocyanierung von Butadien oder eines 1,3-Butadienhaltigen Kohlenwasserstoffgemischs zu monoolefinischen C₅-Mononitrilen und/oder Adipodinitril sowie die Verwendung solcher Katalysatoren zur Hydrocyanierung und/oder Stellungen- und Doppelbindungsisomerisierung von Olefinen.

[0002] Zur großtechnischen Herstellung von Polyamiden besteht weltweit ein großer Bedarf an alpha,omega-Alkylen-diaminen, welche dabei als ein wichtiges Ausgangsprodukt dienen. Alpha,omega-Alkyldiamine, wie z. B. das Hexamethyldiamin, werden fast ausschließlich durch Hydrierung der entsprechenden Dinitrile gewonnen. Fast alle großtechnischen Wege zur Herstellung von Hexamethyldiamin sind daher im wesentlichen Varianten der Herstellung des Adipodinitrils, von dem jährlich weltweit etwa 1,0 Mio. Tonnen produziert werden.

[0003] In K. Weissner, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 4. Auflage, VCH Weinheim, S. 266 ff. sind vier prinzipiell unterschiedliche Routen zur Herstellung von Adipinsäuredinitril beschrieben:

1. die dehydratisierende Aminierung der Adipinsäure mit Ammoniak in der Flüssig- oder Gasphase über intermediär gebildetes Diamid;
2. die indirekte Hydrocyanierung des 1,3-Butadiens über die Zwischenstufe der 1,4-Dichlorbutene;
3. die Hydrodimerisierung von Acrylnitril in einem elektrochemischen Prozess; und
4. die direkte Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff.

[0004] Nach dem letztgenannten Verfahren erhält man in einer ersten Stufe durch Monoaddition ein Gemisch isomerer Pentennitrile, das in einer zweiten Stufe zu vorwiegend 3- und 4-Pentennitril isomerisiert wird. Anschließend wird in einer dritten Stufe durch anti-Markownikow-Cyanwasserstoffaddition an 4-Pentennitril das Adipinsäuredinitril gebildet.

Die Umsetzung erfolgt dabei in der Flüssigphase in einem Lösungsmittel, wie z. B. Tetrahydrofuran, bei einer Temperatur im Bereich von 30–150°C und drucklos. Dabei werden als Katalysatoren Nickelkomplexe mit Phosphor-haltigen Liganden und gegebenenfalls Metallsalz-Promotoren verwendet.

[0005] In "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Bd. 1, VCH Weinheim, S. 465 ff. wird allgemein die heterogen und homogen katalysierte Addition von Cyanwasserstoff an Olefine beschrieben. Dabei werden vor allem Katalysatoren auf Basis von Phosphin-, Phosphit-, Phosphinit- und Phosphonit-Komplexen des Nickels und Palladiums verwendet. Zur Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Hydrocyanierung von Butadien werden vorwiegend Nickel(0)-Phosphitkatalysatoren, ggf. in Gegenwart einer Lewis-Säure als Promotor verwendet. Allgemein läßt sich die Reaktion in die drei Schritte gliedern: 1. Synthese von Mononitrilen durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien; 2. Isomerisierung; 3. Synthese von Dinitrilen. Bei der Bildung des Monoadditionsproduktes erhält man ein Isomeren-gemisch, welches u. a. 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butenitril umfasst.

[0006] Aus EP-A-518 241 ist die Verwendung von Bisphosphonit-Komplexen des Rhodiums, wobei die Liganden eine Resorcin-, Brenzcatechin- oder Hydrochinon-artige Verbrückung zwischen den beiden Phosphoratomen aufweisen, zur Hydroformylierung bekannt. Dieses Dokument enthält keinerlei Hinweis auf die Verwendung solcher Liganden für die Hydrocyanierung und/oder Isomerisierung von Nitrilen.

[0007] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Katalysatoren auf Basis von nullwertigem Nickel zur Verfügung zu stellen, die bei der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen sowie bei der Erst- und Zweitaddition von Cyanwasserstoff zur Herstellung von Adipodinitril eine gute Selektivität und eine gute katalytische Aktivität aufweisen.

[0008] Demgemäß wurden die eingangs definierten Katalysatoren, Verfahren in Gegenwart solcher Katalysatoren und die Verwendung solcher Katalysatoren gefunden.

[0009] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck 'Alkyl' geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C₁-C₈-Alkyl-, bevorzugter C₁-C₆-Alkyl- und besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl.

[0010] Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C₅-C₇-Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

[0011] Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen auf, oder eine Cycloalkylgruppe, Heterocycloalkylgruppe, Arylgruppe oder Heteroarylgruppe ist anelliert.

[0012] Unter Anellierung wird im Sinne der vorliegenden Erfindung der Aufbau einer chemischen Gruppe verstanden, bei dem eine, zwei oder drei chemische Bindungen und die mit diesen Bindungen verknüpften Atome oder Gruppen gleichzeitig Bestandteil von mehreren, wie zwei oder drei, an sich eigenständigen chemischen Systemen darstellen.

[0013] Bei der Heterocycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C₅-C₇-Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, in denen 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatome unabhängig voneinander durch Heteroatome, wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel ersetzt sein können.

[0014] Wenn die Heterocycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen auf, oder eine Cycloalkylgruppe, Heterocycloalkylgruppe, Arylgruppe oder Heteroarylgruppe ist anelliert.

[0015] Aryl steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xyl, Mesityl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthacenyl, besonders bevorzugt für Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl.

[0016] Substituierte Arylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen auf, oder eine Cycloalkylgruppe, Heterocycloalkylgruppe, Arylgruppe oder Heteroarylgruppe ist anelliert.

[0017] Heteroaryl steht vorzugsweise für Pyridyl, Chinoliny, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl oder Pyrazinyl.

[0018] Substituierte Hetarylreste weisen vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen auf, oder eine Cycloalkylgruppe, Heterocycloalkylgruppe, Arylgruppe oder Heteroarylgruppe ist anelliert.

[0019] Die obigen Ausführungen zu Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten gelten entsprechend für Alkoxy-, Cycloalkoxy- und Aryloxyreste.

[0020] Die Reste NZ¹Z², NZ³Z⁴, NZ⁹Z¹⁰, NZ¹⁵Z¹⁶ stehen vorzugsweise für N,N-Dimethyl, N,N-Diethyl, N,N-Dipropyl, N,N-Diisopropyl, N,N-Di-n-butyl, N,N-Di-t.-butyl, N,N-Dicyclohexyl oder N,N-Diphenyl.

[0021] Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom.

[0022] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Katalysatoren, die mindestens einen Liganden der Formel (I) umfassen, wobei X o-, m-, oder p-Phenylen, vorzugsweise o-Phenylen, ist.

[0023] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Katalysatoren, die mindestens einen Liganden der Formel (I) umfassen, wobei X o-, m-, oder p-Phenylen, vorzugsweise o-Phenylen, ist und die Phenylengruppe eine, zwei oder drei Alkylgruppen trägt.

[0024] Die Gruppen Y¹ und Y² können unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein.

[0025] Die Gruppen E¹ und E² haben die eingangs definierte Bedeutung und können unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein. In einer bevorzugten Ausführungsform stehen die Gruppen E¹ und E² für O.

[0026] Die Gruppen E¹, E², E³ und E⁴ haben die eingangs definierte Bedeutung. In einer bevorzugten Ausführungsform stehen die Gruppen E¹, E², E³ und E⁴ unabhängig voneinander für eine chemische Bindung oder für O.

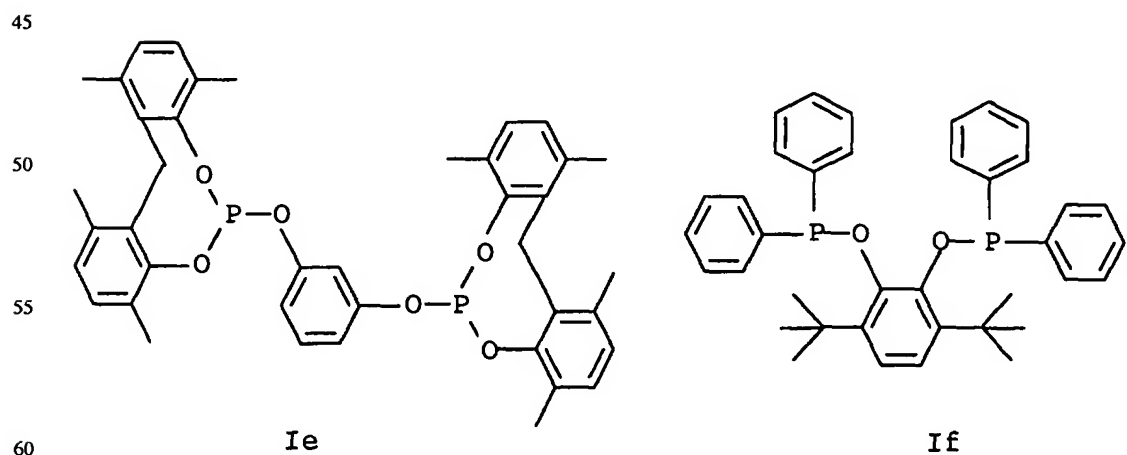
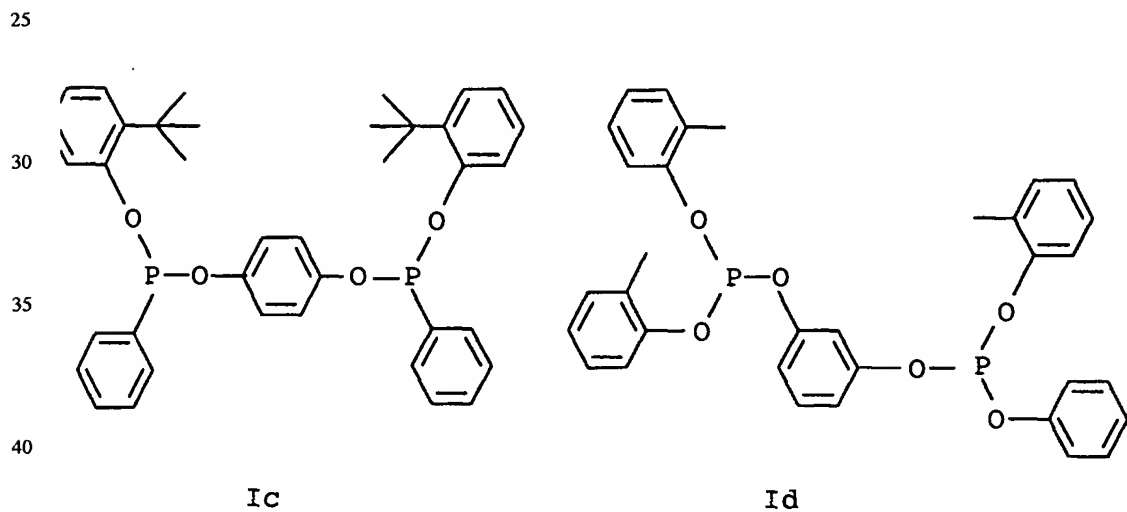
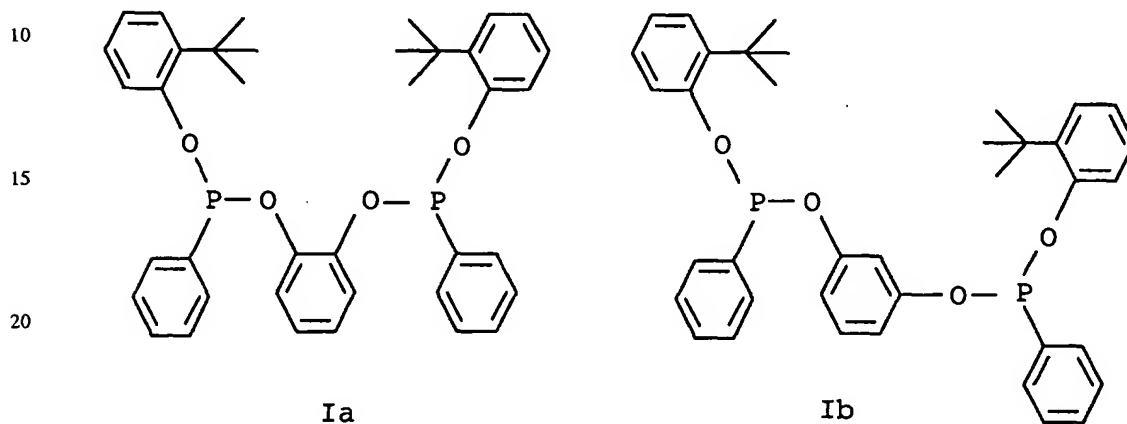
[0027] Die Gruppen R¹ und R² haben die eingangs definierte Bedeutung. In einer bevorzugten Ausführungsform stehen die Gruppen R¹ und R² für Aryl, wie oben definiert, wobei die Arylgruppe eine oder zwei Alkylgruppen, wie oben



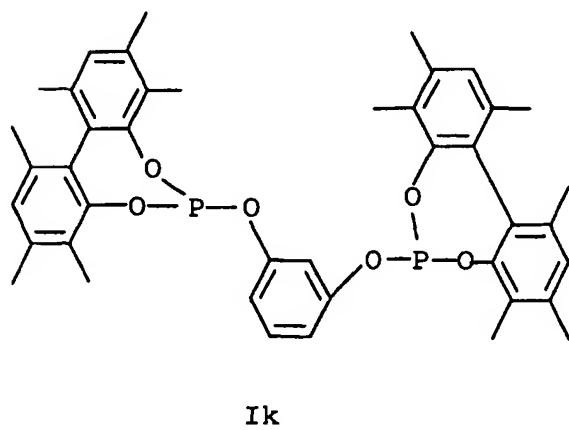
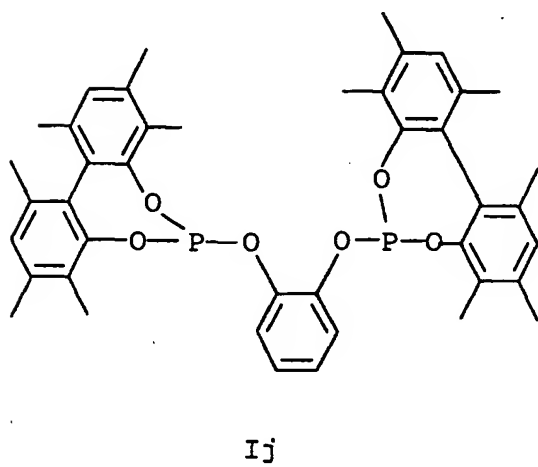
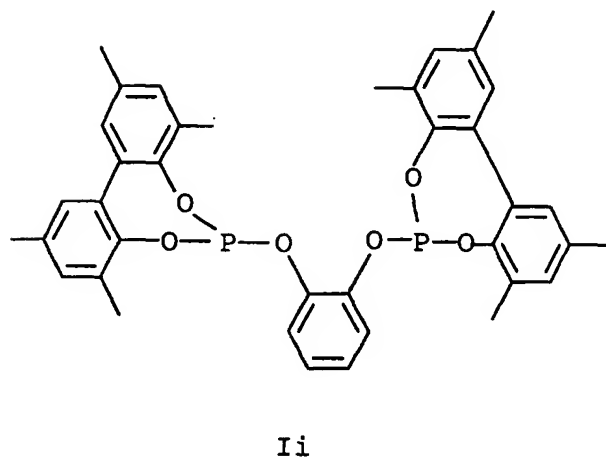
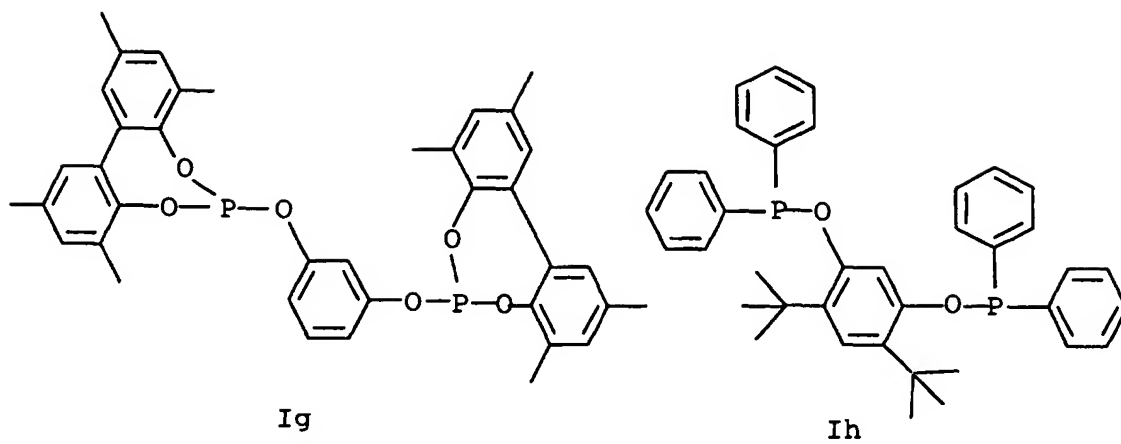
definiert, tragen kann.

[0028] Die Gruppe R^3 hat die eingangs definierte Bedeutung. In einer bevorzugten Ausführungsform steht die Gruppe R^3 zusammen mit dem Teil des Systems $-E^5-P-E^6-$, an den es gebunden ist, für einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der zusätzlich einfach mit Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere Aryl, anelliert sein kann, wobei die anellierte Gruppe einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano oder Carboxyl, vorzugsweise Alkyl, tragen kann.

[0029] Nach einer bevorzugten Ausführungsform sind die Liganden der Formel (I) ausgewählt unter Liganden der Formel (Ia) bis (Ik)



65



[0030] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können einen oder mehrere der Liganden der Formel I aufweisen. Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Liganden der allgemeinen Formel I können sie noch wenigstens einen weiteren Liganden, der ausgewählt ist unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF₃ sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit- und Phosphitliganden aufweisen. Diese weiteren Liganden können ebenfalls ein-, zwei- oder mehrzählig sein und an das nullwertige Nickel koordinieren. Geeignete weitere phosphorhaltige Liganden sind z. B. die zuvor als Stand der Technik beschriebenen Phosphin-, Phosphinit-, und Phosphitliganden.

[0031] Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Liganden der Formel I kann man z. B. eine Verbindung der Formel HO-X-OH mit Y¹-halogenid und Y²-halogenid, bevorzugt Y¹-chlorid und Y²-chlorid, umsetzen. Sind Y¹ und Y² unterschiedlich, so kommt vorzugsweise eine Umsetzung in 2 Stufen, zunächst Y¹ und dann Y² oder umgekehrt, in Betracht. Sind Y¹ und Y² gleich, so kann die Umsetzung von HO-X-OH mit Y¹-halogenid und Y²-halogenid vorteilhaft gleichzeitig erfolgen.

[0032] Ein solches Verfahren wird in an sich prinzipieller Weise beispielsweise in WO 99/64155 oder EP-A-518 241, insbesondere Beispiel 10, beschrieben.

[0033] Die Verbindungen Y¹-halogenid und Y²-halogenid können in an sich bekannter Weise erhalten werden. Die Herstellung solcher Verbindungen ist in an sich prinzipieller Weise beispielsweise in J. Prakt. Chem. 334(1992)333–349 und der dort zitierten Literatur beschrieben.

[0034] Als Verbindungen HO-X-OH kommen vorteilhaft 1,2-Dihydroxybenzol (Resorcin), 1,3-Dihydroxybenzol (Brenzkatechin) und 1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon) in Betracht.

[0035] Vorteilhafterweise gelingt die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Liganden der Formel (I) ohne Verwendung von Magnesium- oder Lithium-organischen Verbindungen. Die einfache Reaktionssequenz erlaubt eine breite Variationsmöglichkeit der Liganden. Die Darstellung gelingt somit effizient und ökonomisch aus leicht zugänglichen Edukten.

[0036] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann man mindestens einen Phosphonitliganden der Formel (I) mit Nickel, vorteilhaft in Gegenwart eines Promotors, wie eines chloridischen Promotors, insbesondere wasserfreiem Chlorwasserstoff, oder einer Nickelverbindung in Gegenwart eines Reduktionsmittels oder einem Nickelkomplex in einem inerten Lösungsmittel zur Reaktion bringen. Geeignete Nickelverbindungen sind dabei z. B. Verbindungen, in denen das Übergangsmetall eine Oxidationsstufe höher als 0 einnimmt, und die bei der Umsetzung mit dem Phosphonitliganden der Formel I, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels, in situ reduziert werden. Dazu zählen z. B. die Halogenide, bevorzugt die Chloride, und die Acetate von Nickel. Dabei kommt bevorzugt NiCl₂ in Betracht. Geeignete Reduktionsmittel sind z. B. Metalle, bevorzugt Alkalimetalle, wie Na und K, Aluminium, Zink sowie Trialkylaluminiumverbindungen.

[0037] Werden zur Herstellung der Phosphonit-Nickel(0)-Komplexe bereits Komplexverbindungen des Übergangsmetalls eingesetzt, so liegt in diesen das Übergangsmetall vorzugsweise bereits nullwertig vor. Bevorzugt werden zur Herstellung Komplexe mit Liganden eingesetzt, die den zuvor genannten, zusätzlichen Liganden der erfindungsgemäßen Komplexe entsprechen. In diesem Falle erfolgt die Herstellung durch teilweisen oder vollständigen Ligandenaustausch mit den zuvor beschriebenen Phosphonitliganden der Formel (I).

[0038] Nach einer geeigneten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Nickelkomplex Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0).

[0039] Geeignete inerte Lösungsmittel zur Herstellung der Nickel(0)-Komplexe sind beispielsweise Aromaten, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Chlorbenzol, Ether, vorzugsweise Diethylether und Tetrahydrofuran, oder Halogenalkane, beispielsweise Dichlormethan, Chloroform, Dichlorethan und Trichlorethan. Die Temperatur liegt dabei in einem Bereich von -70°C bis 150°C, vorzugsweise von 0°C bis 100°C, besonders bevorzugt etwa bei Raumtemperatur.

[0040] Wird zur Herstellung der Phosphonit-Nickel(0)-Komplexe elementares Nickel eingesetzt, so liegt dieses vorzugsweise als Pulver vor. Die Umsetzung von Nickel und Phosphonitligand erfolgt vorzugsweise in einem Produkt der Hydrocyanierungsreaktion als Lösungsmittel, z. B. in einem Gemisch monoolefinischer C₅-Mononitrile oder bevorzugt in 3-Pentennitril. Gegebenenfalls kann auch der Ligand als Lösungsmittel eingesetzt werden. Die Temperatur liegt in einem Bereich von etwa 0 bis 150°C, bevorzugt 60 bis 100°C.

[0041] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C₅-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C=N-Bindung durch katalytische Hydrocyanierung eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Hydrocyanierung in Gegenwart mindestens eines der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Katalysatoren erfolgt.

[0042] Vorzugsweise wird zur Herstellung von monoolefinischen C₅-Mononitrilen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt, das einen 1,3-Butadien-Gehalt von mindestens 10 Vol.-%, bevorzugt mindestens 25 Vol.-%, insbesondere mindestens 40 Vol.-%, aufweist.

[0043] Zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C₅-Mononitrile, die z. B. 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butenitril enthalten und die als Zwischenprodukte für die Weiterverarbeitung zur Adipodinitril geeignet sind, kann man reines Butadien oder 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische einsetzen.

[0044] 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische sind in großtechnischem Maßstab erhältlich. So fällt z. B. bei der Aufarbeitung von Erdöl durch Steamcracken von Naphtha ein als C₄-Schnitt bezeichnetes Kohlenwasserstoffgemisch mit einem hohen Gesamtolefinanteil an, wobei etwa 40% auf 1,3-Butadien und der Rest auf Monoolefine und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie Alkane entfällt. Diese Ströme enthalten immer auch geringe Anteile von im allgemeinen bis zu 5% an Alkinen, 1,2-Dienen und Vinylacetylen.

[0045] Reines 1,3-Butadien kann z. B. durch extraktive Destillation aus technisch erhältlichen Kohlenwasserstoffgemischen isoliert werden.

[0046] C₄-Schnitte werden gegebenenfalls von Alkinen, wie z. B. Propin oder Butin, von 1,2-Dienen, wie z. B. Propadien, und von Alkeninen, wie z. B. Vinylacetylen, im wesentlichen befreit. Ansonsten werden u. U. Produkte erhalten,



bei denen eine C=C-Doppelbindung in Konjugation mit der C≡N-Bindung steht. Aus "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Bd. 1, VCH Weinheim, S. 479 ist bekannt, dass das bei der Isomerisierung von 2-Methyl-3-butenitril und 3-Pentennitril entstehende, konjugierte 2-Pentennitril als ein Reaktionsinhibitor für die Zweitaddition von Cyanwasserstoff zu Adipinsäuredinitril wirkt. Es wurde festgestellt, daß die oben genannten, bei der Hydrocyanierung eines nicht vorbehandelten C₄-Schnittes erhaltenen konjugierten Nitrile auch als Katalysatorgifte für den ersten Reaktionsschritt der Adipinsäureherstellung, die Monoaddition von Cyanwasserstoff, wirken. 5

[0047] Daher entfernt man gegebenenfalls aus dem Kohlenwasserstoffgemisch solche Komponenten teilweise oder vollständig, die bei katalytischer Hydrocyanierung Katalysatorgifte ergeben, insbesondere Alkine, 1,2-Diene und Gemische davon. Zur Entfernung dieser Komponenten wird der C₄-Schnitt vor der Addition von Cyanwasserstoff einer katalytischen Teilhydrierung unterzogen. Diese Teilhydrierung erfolgt in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators, der befähigt ist, Alkine und 1,2-Diene selektiv neben anderen Dienen und Monoolefinen zu hydrieren. 10

[0048] Geeignete heterogene Katalysatorsysteme umfassen im Allgemeinen eine Übergangsmetallverbindung auf einem inerten Träger. Geeignete anorganische Träger sind die hierfür üblichen Oxide, insbesondere Silicium- und Aluminiumoxide, Alumosilikate, Zeolithe, Carbide, Nitride etc. und deren Mischungen. Bevorzugt werden als Träger Al₂O₃, SiO₂ und deren Mischungen verwendet. Insbesondere handelt es sich bei den verwendeten heterogenen Katalysatoren um die in den US-A-4,587,369; US-A-4,704,492 und US-A-4,493,906 beschriebenen, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Weiterhin geeignete Katalysatorsysteme auf Cu-Basis werden von der Fa. Dow Chemical als KLP-Katalysator vertrieben. 15

[0049] Die Addition von Cyanwasserstoff an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch, z. B. einen vorbehandelten, teilhydrierten C₄-Schnitt, kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. 20

[0050] Nach einer geeigneten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs kontinuierlich. Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben. Vorzugsweise wird für die kontinuierliche Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Rührkesselskaskade oder ein Rohrreaktor verwendet. 25

[0051] Gemäß einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch semikontinuierlich.

[0052] Das semikontinuierliche Verfahren umfasst:

- a) Befüllen eines Reaktors mit dem Kohlenwasserstoffgemisch, gegebenenfalls einem Teil des Cyanwasserstoffs und einem gegebenenfalls in situ erzeugten, erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysator sowie gegebenenfalls einem Lösungsmittel, 30
- b) Umsetzung des Gemisches bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, wobei bei semikontinuierlicher Fahrweise Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist wird,
- c) Vervollständigung des Umsatzes durch Nachreagieren und anschließende Aufarbeitung. 35

[0053] Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann. Für die obigen Schritte gilt vorzugsweise folgendes zu beachten: 40

Schritt a)

[0054] Der druckfeste Reaktor wird vor Beginn der Reaktion mit dem teilhydrierten C₄-Schnitt, Cyanwasserstoff einem Hydrocyanierungskatalysator sowie ggf. einem Lösungsmittel befüllt. Geeignete Lösungsmittel sind dabei die zuvor bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren genannten, bevorzugt aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, oder Tetrahydrofuran. 45

Schritt b)

[0055] Die Umsetzung des Gemisches erfolgt im allgemeinen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck. Dabei liegt die Reaktionstemperatur im allgemeinen in einem Bereich von etwa 0 bis 200°C, bevorzugt etwa 50 bis 150°C. Der Druck liegt im allgemeinen in einem Bereich von etwa 1 bis 200 bar, bevorzugt etwa 1 bis 100 bar, insbesondere 1 bis 50 bar, insbesondere bevorzugt 1 bis 20 bar. Dabei wird während der Reaktion Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist, wobei der Druck im Autoklaven im wesentlichen konstant bleibt. Die Reaktionszeit beträgt etwa 30 Minuten bis 5 Stunden. 50

Schritt c)

[0056] Zur Vervollständigung des Umsatzes kann sich an die Reaktionszeit eine Nachreaktionszeit von 0 Minuten bis etwa 5 Stunden, bevorzugt etwa 1 Stunde bis 3,5 Stunden anschließen, in der kein Cyanwasserstoff mehr in den Autoklaven eingespeist wird. Die Temperatur wird in dieser Zeit im wesentlichen konstant auf der zuvor eingestellten Reaktionstemperatur belassen. Die Aufarbeitung erfolgt nach gängigen Verfahren und umfaßt die Abtrennung des nicht umgesetzten 1,3-Butadiens und des nicht umgesetzten Cyanwasserstoffs, z. B. durch Waschen oder Extrahieren und die destillative Aufarbeitung des übrigen Reaktionsgemisches zur Abtrennung der Wertprodukte und Rückgewinnung des noch aktiven Katalysators. 60

[0057] Gemäß einer weiteren geeigneten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an das 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemisch diskontinuierlich. Dabei werden im wesentlichen 65



die bei semikontinuierlichen Verfahren beschriebenen Reaktionsbedingungen eingehalten, wobei in Schritt b) kein zusätzlicher Cyanwasserstoff eingespeist, sondern dieser komplett vorgelegt wird.

[0058] Allgemein läßt sich die Herstellung von Adipinsäuredinitril aus einem Butadien-haltigen Gemisch durch Addition von 2 Moläquivalenten Cyanwasserstoff in drei Schritte gliedern:

1. Herstellung von C₅-Monoolefingemischen mit Nitrilfunktion.
2. Isomerisierung des in diesen Gemischen enthaltenen 2-Methyl-3-butenitrils zu 3-Pentennitril und Isomerisierung des so gebildeten und des in den Gemischen bereits aus Schritt 1 enthaltenen 3-Pentennitrils zu verschiedenen n-Pentennitrilen. Dabei soll ein möglichst hoher Anteil an 3-Pentennitril bzw. 4-Pentennitril und ein möglichst geringer Anteil an konjugiertem und gegebenenfalls als Katalysatorgift wirksamen 2-Pentennitril und 2-Methyl-2-butenitril gebildet werden.
3. Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Addition von Cyanwasserstoff an das in Schritt 2 gebildete 3-Pentennitril welches zuvor "in situ" zu 4-Pentennitril isomerisiert wird. Als Nebenprodukte treten dabei z. B. 2-Methylglutarodinitril aus der Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 4-Pentennitril oder der anti-Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 3-Pentennitril und Ethylsuccinodinitril aus der Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 3-Pentennitril auf.

[0059] Vorteilhafterweise eignen sich die erfindungsgemäßen Katalysatoren auf Basis von Phosphonitliganden auch für die Stellungen- und Doppelbindungsisomerisierung in Schritt 2 und/oder die Zweitaddition von Cyanwasserstoff in Schritt 3.

[0060] Nach einer geeigneten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt das bei der Monoaddition von Cyanwasserstoff an das 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemisch erhaltene Mengenverhältnis von 3-Pentennitril zu 2-Methyl-3-butenitril mindestens 1,9 : 1, bevorzugt mindestens 2,1 : 1.

[0061] Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren nicht nur eine hohe Selektivität im Bezug auf die bei der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen erhaltenen Monoadditionsprodukte, sondern sie können bei der Hydrocyanierung auch mit einem Überschuss an Cyanwasserstoff versetzt werden, ohne dass es zu einer merklichen Abscheidung von inaktiven Nickel(II)-Verbindungen, wie z. B. Nickel(II)-Cyanid, kommt. Im Gegensatz zu bekannten Hydrocyanierungskatalysatoren auf Basis nicht-komplexer Phosphin- und Phosphitliganden eignen sich die Katalysatoren der Formel I somit nicht nur für kontinuierliche Hydrocyanierungsverfahren, bei denen ein Cyanwasserstoffüberschuss im Reaktionsgemisch im allgemeinen wirkungsvoll vermieden werden kann, sondern auch für semikontinuierliche Verfahren und Batch-Verfahren, bei denen im allgemeinen ein starker Cyanwasserstoffüberschuss vorliegt. Somit weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren und die auf ihnen basierenden Verfahren zur Hydrocyanierung im allgemeinen höhere Katalysatorrückführungsdaten und längere Katalysatorstandzeiten auf als bekannte Verfahren. Dies ist neben einer besseren Wirtschaftlichkeit auch unter ökologischen Aspekten vorteilhaft, da das aus dem aktiven Katalysator mit Cyanwasserstoff gebildete Nickelcyanid stark giftig ist und unter hohen Kosten aufgearbeitet oder entsorgt werden muss.

[0062] Neben der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen eignen sich die Katalysatoren der Formel I im allgemeinen für alle gängigen Hydrocyanierungsverfahren. Dabei sei insbesondere die Hydrocyanierung von nichtaktivierten Olefinen, z. B. von Styrol und 3-Pentennitril, genannt.

[0063] Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

[0064] Die Ausbeuten wurden gaschromatographisch bestimmt (Säule: 30 m Stabil-Wachs, Temperaturprogramm: 5 Minuten isotherm bei 50°C, danach Aufheizen mit einer Geschwindigkeit von 5°C/min auf 240°C, Gaschromatographie: Hewlett Packard HP 5890)

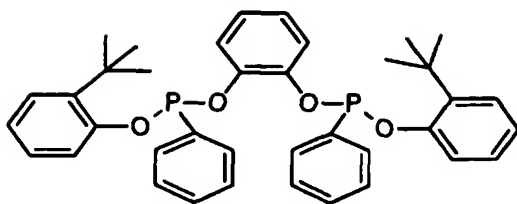
[0065] Zur Herstellung der in den Beispielen eingesetzten Liganden wurden in einem 200 ml Rundkolben unter Argon 8 mmol des betreffenden Alkohols und 4 mmol Phosphortrichlorid (bzw. 4 mmol des betreffenden Alkohols und 4 mmol Phenylphosphordichlorid) in 100 ml Toluol vorgelegt und mit einem Eis/Kochsalz-Bad gekühlt. Zu dem Gemisch wurde eine ebenfalls mit einem Eis/Kochsalz-Bad vorgekühlte Lösung von 10 mmol Triethylamin in 20 ml Toluol getropft. Danach wurde das Eis/Kochsalz-Bad entfernt, die Mischung auf Umgebungstemperatur gebracht und 1 Stunde nachgerührt.

[0066] Anschließend wurde die Mischung mit einem Eis/Kochsalz-Bad gekühlt und eine Lösung von 2 mmol des zur Verbrückung der beiden Phosphoratome eingesetzten Diols und 6 mmol Triethylamin in 20 ml Toluol zugetropft. Danach wurde das Eis/Kochsalz-Bad entfernt, die Mischung auf Umgebungstemperatur gebracht und 15 Stunden nachgerührt.

[0067] Die erhaltene Suspension wurde in einer Umkehrfritte filtriert und vom Filtrat das Lösungsmittel durch Reduzierung des Drucks unter Umgebungsdruck und anschließend durch Anlegen von Hochvakuum entfernt.

[0068] Nach diesem Verfahren wurden folgende Liganden hergestellt:

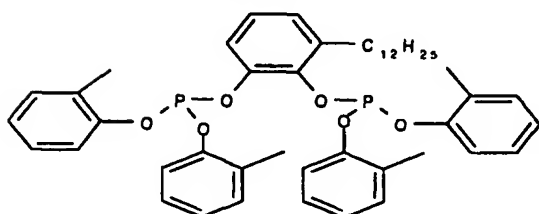
Ligand 1



5

10

Ligand 2

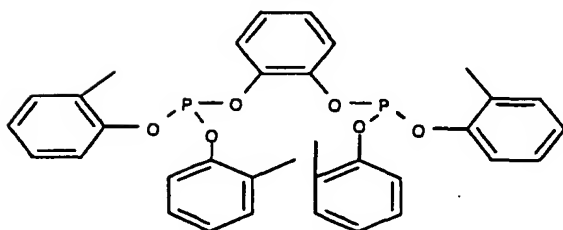


15

20

25

Ligand 3

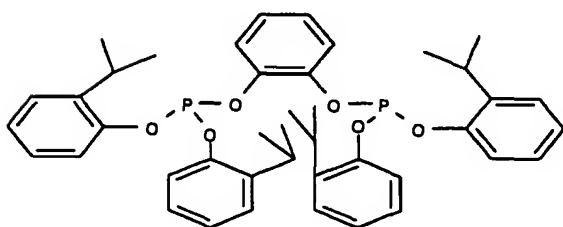


30

35

40

Ligand 4



45

50

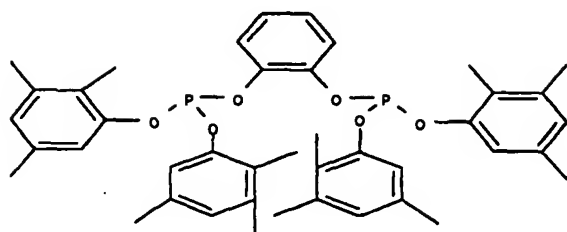
55

60

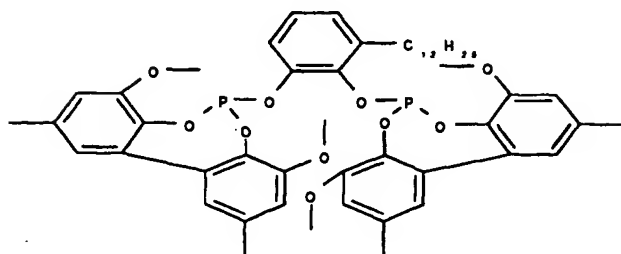
65



Ligand 5



Ligand 6



Beispiel 1

Isomerisierung von 2-Methyl-3-Butennitril zu 3-Pentennitril

[0069] In einem Microrührgefäß wurden unter Argon 0,275 g (1,00 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0), 3,00 mmol Ligand gemäß nachfolgender Tabelle und 20 ml Toluol vorgelegt und 1 h gerührt. Man entfernt das Toluol, gibt 37,71 g (460 mmol) 2-Methyl-3-Butennitril zu, verschließt das Gefäß mit einem dicht schließenden Septum und erwärmt 90 min auf 115°C. Nach dem Erkalten wird der flüssige Reaktionsauszug analysiert.

Produktverhältnis in GC-Flächen-%

Verbindung	Ligand					
	1	2	3	4	5	6
Trans-3-Pentennitril	90,35	41,1	34,8	19,0	17,6	27,5
Cis-3-Pentennitril	0,88	1,2	0,8	0,4	0,4	0,9
Trans-2-Methyl-2-Butennitril	1,15	1,4	1,6	1,7	1,8	2,2
Cis-2-Methyl-2-Butennitril	0,19	0,9	0,6	0,7	1,0	1,7
Trans-2-Pentennitril	0,24	0,1	0,0	0,3	0,2	0,4
2-Methyl-3-Butennitril	5,59	53,8	60,1	75,6	76,2	64,9
Verhältnis 3-Pentennitril:	16,2:1	1:1,3	1:1,7	1:3,9	1:4,2	1:2,3
2-Methyl-3-butennitril						

Beispiel 2

Hydrocyanierung von 3-Pentennitril

Beispiel 2a

[0070] Unter Argonatmosphäre wurde eine Mischung aus 1,42 g (2,28 mmol) Ligand 1, 0,21 g (0,76 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) und 20 ml Toluol 1 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Anschließend wurden 0,25 g (1,82 mmol) ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Minuten gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel durch Reduzierung des Drucks unter Umgebungsdruck entfernt, der Rückstand in 22,2 g (274 mmol) 3-Pentennitril aufgenommen, dem Gemisch 2,95 g (110 mmol) HCN zugesetzt und die Mischung 55 Stunden bei Umgebungstemperatur gerührt.

[0071] Die Ausbeute wurde gaschromatographisch ermittelt und betrug 27,4%, bezogen auf HCN, bei einem molarem Verhältnis von Adipodinitril zu Methylglutaronitril von 2,9 : 1.

Beispiel 2b

[0072] Unter Argonatmosphäre wurde eine Mischung aus 0,75 g (1,28 mmol) Ligand 1, 0,11 g (0,4 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) und 20 ml Toluol 1 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Anschließend wurden 0,055 g (0,4 mmol) ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Minuten gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel durch Reduzierung des Drucks unter Umgebungsdruck entfernt und der Rückstand in 13 g (160 mmol) 3-Pentennitril aufgenommen. Dann wurden in das Gemisch in einem Argon-Trägergasstrom 2,2 g (81 mmol) HCN innerhalb von 1 Stunde eingegast und die Mischung 1 Stunde bei einer Temperatur von 70°C gerührt.

[0073] Die Ausbeute wurde gaschromatographisch ermittelt und betrug 63,6%, bezogen auf HCN, bei einem molarem Verhältnis von Adipodinitril zu Methylglutaronitril von 3,1 : 1.

Patentansprüche

1. Katalysator, enthaltend einen Nickel(0)komplex mit einem Liganden der Formel (I)

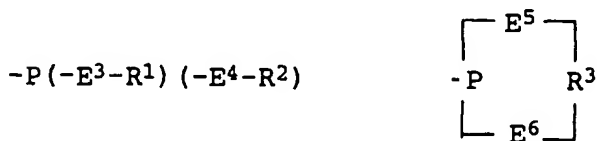
$Y^1-X-E^2-Y^2$ (I)

worin

X für Arylen oder Heteroarylen steht, wobei die Arylen- oder Heteroarylengruppe einen, zwei, drei oder mehr Substituenten ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Acyl, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl oder NZ^1Z^2 tragen können, wobei Z^1 und Z^2 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, wobei die Arylen- oder Heteroarylengruppe ein- oder zweifach mit Cycloalkyl, Aryl, Heterocycloalkyl und/oder Heteroaryl anelliert sein kann, wobei die Cycloalkyl-, Aryl-, Heterocycloalkyl- oder Heteroarylgruppen einen, zwei oder drei Substituenten ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Acyl, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl oder NZ^3Z^4 tragen können, wobei Z^3 und Z^4 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,

E^1, E^2 unabhängig voneinander für O oder NZ^5 steht, wobei Z^5 für Alkyl, Aryl, Heteroaryl oder $SiZ^6Z^7Z^8$ steht, wobei die Alkyl, Aryl oder Heteroarylgruppen einen, zwei oder drei der Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Acyl, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl oder NZ^9Z^{10} tragen können, wobei Z^9 und Z^{10} gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und wobei Z^6, Z^7 und Z^8 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen

Y^1, Y^2 gleich oder unterschiedlich sein können und unabhängig voneinander für einen Rest der Formeln (II.1) oder (II.2) stehen



II.1

II.2

E^3, E^4, E^5, E^6 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander eine chemische Bindung sein können oder unabhängig voneinander für O oder NZ^{11} steht, wobei Z^{11} für Alkyl, Aryl, Heteroaryl oder $SiZ^{12}Z^{13}Z^{14}$ steht, wobei die Alkyl, Aryl oder Heteroarylgruppen einen, zwei oder drei der Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Acyl, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl oder $NZ^{15}Z^{16}$ tragen können, wobei Z^{15} und Z^{16} gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und wobei Z^{12}, Z^{13} und Z^{14} gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,

R^1, R^2 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander eine Cycloalkyl-, Aryl-, Heterocycloalkyl- oder Heteroarylgruppe ist, wobei die Gruppe je einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano oder Carboxyl tragen können,

R^3 zusammen mit dem Teil des Systems $-E^5-P-E^6-$, an den es gebunden ist, für einen 5-, 6-, 7- oder 8-gliedrigen Heterocycclus steht, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl anelliert sein kann, wobei die anellierten Gruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano oder Carboxyl tragen können, oder Salze oder Mischungen davon.

2. Katalysator nach Anspruch 1, wobei X für o-, m- oder p-Phenylen steht.

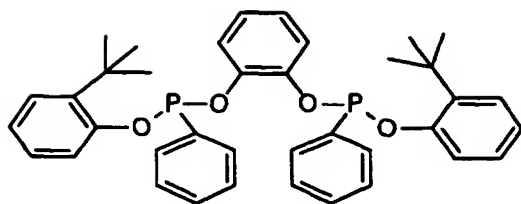
3. Katalysator nach Anspruch 1, wobei X für o-, m- oder p-Phenylen steht, wobei die Phenylengruppe eine, zwei oder drei Alkylgruppen trägt.

4. Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei Y^1 und Y^2 gleich sind.

5. Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei E^1 und E^2 für O stehen.

6. Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und Aryl sind, wobei die Arylgruppe einen oder zwei Alkylsubstituenten tragen kann.

7. Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei als Ligand der Formel (I) ein solcher der Formel (Ia)



(Ia)

eingesetzt wird.

8. Verfahren zur Herstellung der Katalysatoren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens eine Verbindung der Formel (I) mit

- a) Nickel oder
- b) einer Nickelverbindung in Gegenwart eines Reduktionsmittels oder
- c) einem Nickel(0)komplex

in einem inerten flüssigen Verdünnungsmittel zur Reaktion bringt.

9. Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C₅-Monitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C≡N-Bindung durch katalytische Hydrocyanierung von Butadien oder eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrocyanierung in Gegenwart eines Katalysators gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei man ein Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Gehalt an 1,3-Butadien von mindestens 10 Vol-%, bevorzugt mindestens 25 Vol-%, insbesondere mindestens 40 Vol-%, einsetzt.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 9 oder 10, wobei man als 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch einen C₄-Schnitt aus der Erdölverarbeitung einsetzt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei man ein Produktgemisch erhält, welches isomere Pentennitrile und Methylbutennitrile, wie 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril umfaßt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das Mengenverhältnis von 3-Pentennitril zu 2-Methyl-3-butennitril mindestens 1,9 : 1, bevorzugt mindestens 2,1 : 1 beträgt.

14. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 11, wobei der Katalysator zusätzlich zur Hydrocyanierung auch zur Stellungen- und Doppelbindungsisomerisierung des Kohlenwasserstoffgemisches und/ oder der monoolefinischen C₅-Mononitrile eingesetzt wird.

15. Verfahren zur Herstellung von Adipodinitril, dadurch gekennzeichnet, daß man ein gemäß den Ansprüchen 9 bis 14 erhältlich Gemisch von C₅-Mononitrilen, gegebenenfalls nach weiterer Aufarbeitung und/oder Isomerisierung in Gegenwart eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 7 katalytisch hydrocyaniert.

16. Verwendung von Katalysatoren, umfassend einen Liganden der Formel (I) zur Hydrocyanierung und/oder Stellungen- und Doppelbindungsisomerisierung von Olefinen.

17. Verwendung von Katalysatoren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Hydrocyanierung und/oder Stellungen- und Doppelbindungsisomerisierung von Olefinen.



⑳ Aktenzeichen: 100 46 025.9
㉑ Anmeldetag: 18. 9. 2000
㉒ Offenlegungstag: 28. 3. 2002

⑤① Int. Cl.⁷:
C 07 C 253/10
C 07 C 255/04
B 01 J 31/12
C 07 F 15/04
// C07F 9/6561,
9/6574

DE 100 46 025 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦④ Vertreter:
Reitstötter, Kinzebach & Partner, 81679 München

⑦② Erfinder:
Baumann, Robert, Dr., 68161 Mannheim, DE;
Bartsch, Michael, Dr., 67433 Neustadt, DE;
Kunsmann-Keitel, Dagmar Pascal, Dr., 67117
Limburgerhof, DE; Haderlein, Gerd, Dr., 64283
Darmstadt, DE; Siegel, Wolfgang, Dr., 67117
Limburgerhof, DE; Vogt, Dieter, Prof. Dr.,
Eindhoven, NL; Hewat, Alison, Eindhoven, NL

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung von Adipinsäuredinitril
- ⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Adipinsäuredinitril, wobei man 1,3-Butadien mit einem Äquivalent Cyanwasserstoff katalysiert hydrocyanisiert, das dabei erhaltene Nitrilgemisch gegebenenfalls katalytisch isomerisiert und anschließend das Nitrilgemisch nochmals katalytisch hydrocyanisiert, wobei wenigstens einer dieser Reaktionsschritte in Gegenwart eines Katalysators erfolgt, der wenigstens einen Komplex eines Metalls mit wenigstens einer Phosphor-, Arsen- oder Antimon-haltigen Verbindung als Liganden umfasst, wobei diese Verbindung jeweils zwei ein P-, As- oder Sb-Atom und wenigstens zwei weitere Heteroatome aufweisende Gruppen, gebunden an ein Xanthen-artiges Molekülgerüst, aufweist.

DE 100 46 025 A 1



[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Adipinsäuredinitril, wobei man 1,3-Butadien mit einem Äquivalent Cyanwasserstoff katalytisch hydrocyaniert, das dabei erhaltene Nitrilgemisch gegebenenfalls katalytisch isomerisiert und anschließend das Nitrilgemisch nochmals katalytisch hydrocyaniert, wobei wenigstens einer dieser Reaktionsschritte in Gegenwart eines Katalysators erfolgt, der wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einer Phosphor-, Arsen- oder Antimon-haltigen Verbindung als Liganden umfasst, wobei diese Verbindung jeweils zwei ein P-, As- oder Sb-Atom und wenigstens zwei weitere Heteroatome aufweisende Gruppen gebunden an ein Xanthen-artiges Molekülgerüst aufweist. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Gemischs monoolefinischer C₅-Mononitrile sowie ein Verfahren zur katalytischen Isomerisierung verzweigter aliphatischer Monoalkennitrile in Gegenwart eines solchen Katalysators.

[0002] Zur großtechnischen Herstellung von Polyamiden besteht weltweit ein großer Bedarf an α,ω -Alkylendiaminen, welche dabei als ein wichtiges Ausgangsprodukt dienen. α,ω -Alkylendiamine, wie z. B. das Hexamethyldiamin, werden fast ausschließlich durch Hydrierung der entsprechenden Dinitrile gewonnen. Fast alle großtechnischen Wege zur Herstellung von Hexamethyldiamin sind daher im Wesentlichen Varianten der Herstellung des Adipodinitrils, von dem jährlich weltweit etwa 1,0 Mio. Tonnen produziert werden.

[0003] Es sind unterschiedliche Routen zur Herstellung von Adipinsäuredinitril beschrieben, u. a. die direkte Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff. Nach diesem Verfahren erhält man in einer ersten Stufe durch Monoaddition ein Gemisch isomerer Pentennitrile, das in einer zweiten Stufe zu vorwiegend 3- und 4-Pentennitril isomerisiert wird. Anschließend wird in einer dritten Stufe durch anti-Markownikow-Cyanwasserstoffaddition an 4-Pentennitril das Adipinsäuredinitril gebildet.

[0004] In "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Bd. 1, VCH Weinheim, S. 465–486 wird allgemein die heterogen und homogen katalysierte Addition von Cyanwasserstoff an Olefine beschrieben. Dabei werden vor allem Katalysatoren auf Basis von Phosphin-, Phosphit- und Phosphinit-Komplexen des Nickels und Palladiums verwendet. Zur Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Hydrocyanierung von Butadien werden vorwiegend Nickel(0)-Phosphitkatalysatoren, ggf. in Gegenwart einer Lewis-Säure als Promotor verwendet.

[0005] In J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, S. 1292, werden chirale Aryldiphosphite als Liganden für Hydrocyanierungskatalysatoren beschrieben. Bei diesen Liganden ist die Phosphitgruppe über zwei ihrer Sauerstoffatome an die 3- und 3'-Positionen einer 2,2'-Binaphthyleinheit gebunden, mit der sie so einen 7-gliedrigen Heterocyclen bildet. Zusätzlich können zwei dieser Heterocyclen ebenfalls über eine 2,2'-Binaphthyleinheit zu einem zweizähligen Chelatliganden verknüpft sein. In J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, S. 803 f., werden dazu analoge Chelatdiphosphit-Komplexe von Nickel(0) und Platin(0) beschrieben, wobei als verbrückende Gruppe anstelle einer 2,2'-Binaphthyleinheit eine 2,2'-Biphenyleinheit eingesetzt wird.

[0006] Die WO 96/22968 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Hydrocyanierung diolefinischer Verbindungen und zur Isomerisierung der resultierenden, nichtkonjugierten 2-Alkyl-3-monoalkennitrile, wobei ein Nickel(0)-Katalysator auf Basis eines mehrzähligen Phosphitliganden in Gegenwart einer Lewis-Säure als Promotor eingesetzt wird. Die Phosphitgruppen dieser mehrzähligen Liganden sind dabei wiederum Bestandteile von Aryl-anellierten Heterocyclen und gegebenenfalls über Aryl-anellierte Gruppen verbrückt.

[0007] Die DE-A-198 25 212 beschreibt einen Katalysator, umfassend einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe auf Basis eines zweizähligen Phosphonitliganden sowie ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C₅-Mononitrile, ein Verfahren zur katalytischen Isomerisierung verzweigter aliphatischer Monoalkennitrile und ein Verfahren zur Herstellung von Adipodinitril, jeweils unter Einsatz eines solchen Katalysators.

[0008] Keines der zuvor genannten Dokumente beschreibt den Einsatz von Chelatliganden mit Xanthen-Grundgerüst in Katalysatoren zur Hydrocyanierung.

[0009] Haenel et al. beschreiben in Tetrahedron Letters, Band 34, Nr. 13, Seiten 2107 ff. (1993), in Tetrahedron Letters, Band 36, Nr. 1, Seiten 75 ff. (1995) und in Chem. Ber. 124, Seite 1705 ff. (1991) die Synthese von Bis-(diphenylphosphino)chelaten mit Anthracen-, Dibenzofuran-, Dibenzothiophen- und Xanthen-Grundkörpern. Ein Einsatz dieser Verbindungen in der Katalyse wird nicht beschrieben.

[0010] Die WO-A-95/30680 beschreibt zweizählige Phosphinliganden, bei denen die Phosphoratom an ein Xanthen-Grundgerüst gebunden sein können sowie den Einsatz dieser Liganden in Katalysatoren für die Hydrocyanierung.

[0011] Die DE-A-198 27 232 beschreibt Katalysatoren auf Basis von 1-, 2- oder mehrzähligen Phosphinitliganden, worin das Phosphor- und das Sauerstoffatom der Phosphinitgruppe Teil eines 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclen sind sowie deren Einsatz zur Hydrocyanierung und Hydroformylierung. Dabei können die zweizähligen Liganden unter anderem ein Xanthen-Grundgerüst aufweisen.

[0012] Der Einsatz von Chelatphosphoniten und -phosphiten mit Xanthen-Grundgerüst als Liganden in Katalysatoren zur Hydrocyanierung ist in den zuvor genannten Dokumenten nicht beschrieben.

[0013] W. Goertz et al. beschreiben in J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998, S. 2981–2988 den Einsatz von Chelatphosphinen und -phosphoniten mit Thioxanthen-Grundgerüst zur Nickel-katalysierten Hydrocyanierung von Styrol. Ein Einsatz zur Hydrocyanierung nichtaktiver Olefine und insbesondere von 1,3-Butadien wird nicht beschrieben.

[0014] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Adipinsäuredinitril zur Verfügung zu stellen. Dabei sollen die eingesetzten Katalysatoren bei der Erst- und/oder Zweitaddition von Cyanwasserstoff eine hohe Selektivität und eine gute katalytische Aktivität aufweisen. Bevorzugt sollen die eingesetzten Katalysatoren eine gute Stabilität gegenüber überschüssigem Cyanwasserstoff aufweisen.

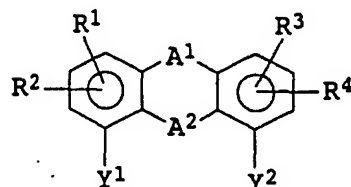
[0015] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Adipinsäuredinitril gelöst wird, wobei man als Katalysator für wenigstens einen der Schritte: Erstaddition von HCN, gegebenenfalls Isomerisierung der dabei erhaltenen Monoalkennitrile und Zweitaddition von HCN, wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einer Phosphor-, Arsen- und/oder Antimon-haltigen Verbindung als Liganden einsetzt. Dabei umfasst diese Verbindung jeweils zwei ein P-, As- und/oder Sb-Atom aufweisende

Gruppen, wobei die P-, As- und Sb-Atome zusätzlich direkt an mindestens zwei weitere Heteroatome gebunden sind und wobei je eine der zwei Gruppen an je einen Phenylring eines Xanthen-Grundgerüsts gebunden ist. Die Bindung der Gruppe an den Phenylring erfolgt dabei direkt über das Phosphor-, Arsen- oder Antimon-Atom oder über ein daran gebundenes Heteroatom.

[0016] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Adipinsäuredinitril, wobei man

- a) 1,3-Butadien zur Herstellung eines Gemisches monoolefinischer C₅-Mononitrile mit Cyanwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators umsetzt,
- b) gegebenenfalls das in Schritt a) erhaltene Nitrilgemisch einer katalytischen Isomerisierung zur zumindest teilweisen Überführung darin enthaltener verzweigter Nitrile zu linearen unterwirft,
- c) das, gegebenenfalls isomerisierte, Nitrilgemisch nochmals mit Cyanwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators umsetzt,

das dadurch gekennzeichnet ist, dass wenigstens einer der Schritte a), b) oder c) in Gegenwart eines Katalysators erfolgt, der wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Liganden umfasst, der ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

worin

A¹ und A² unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b, NR^c oder CR⁵R⁶ stehen, wobei

R^a, R^b, R^c, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

Y¹ und Y² unabhängig voneinander für mindestens ein Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom aufweisende Reste stehen, wobei an das Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom jeweils mindestens zwei gegebenenfalls substituierte Heteroatome, die ausgewählt sind unter O, S und NR^c, direkt gebunden sind, wobei R^c für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, und

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^d, COO⁻M⁺, SO₃R^d, SO₃M⁺, NE¹E², NE¹E²E³⁺X⁻, Alkylen-NE¹E²E³⁺X⁻, OR^d, SR^d, (CHR^eCH₂O)_xR^d, (CH₂N(E¹))_xR^d, (CH₂CH₂N(E¹))_xR^d, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen, worin

R^d, E¹, E² und E³ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^e für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M⁺ für ein Kation steht,

X⁻ für ein Anion steht, und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht, oder

R¹ und/oder R³ zusammen mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an den sie gebunden sind, für ein kondensiertes Ringsystem, mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen.

[0017] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck 'Alkyl' geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C₁-C₁₂-Alkyl-, bevorzugterweise C₁-C₈-Alkyl- und besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl.

[0018] Substituierte Alkylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, NE¹E², NE¹E²E³⁺, Carboxyl, Carboxylat, -SO₃H und Sulfonat auf.

[0019] Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C₅-C₇-Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

[0020] Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen auf.

[0021] Aryl steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xyl, Mesityl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthacenyl und insbesondere für Phenyl oder Naphthyl.

[0022] Substituierte Arylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, Trifluormethyl, -SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Nitro, Cyano oder Halogen auf.

[0023] Hetaryl steht vorzugsweise für Pyridyl, Chinoliny, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl oder Pyrazinyl.

[0024] Substituierte Hetarylreste weisen vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, -SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl oder Halogen auf.

[0025] Die obigen Ausführungen zu Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten gelten entsprechend für Alkoxy-, Cycloalky-

loxy- und Aryloxyreste.

[0026] Die Reste NE^1E^2 und NE^4E^5 stehen vorzugsweise für N,N-Dimethyl, N,N-Diethyl, N,N-Dipropyl, N,N-Diisopropyl, N,N-Di-n-butyl, N,N-Di-t.-butyl, N,N-Dicyclohexyl oder N,N-Diphenyl.

[0027] Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom.

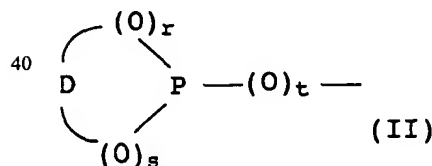
- 5 [0028] Carboxylat und Sulfonat stehen im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise für ein Derivat einer Carbonsäurefunktion bzw. einer Sulfonsäurefunktion, insbesondere für ein Metallcarboxylat oder -sulfonat, eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureesterfunktion oder eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureamidfunktion. Dazu zählen z. B. die Ester mit C_1 - C_4 -Alkanolen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol.

- [0029] Y^1 und Y^2 stehen vorzugsweise für ein Phosphoratom aufweisende Reste und insbesondere für einen Rest der
10 Formeln $P(OR^7)(OR^8)$, $OP(OR^7)R^8$ oder $OP(OR^7)(OR^8)$, worin
 R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, welche gegebenenfalls einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^f$, COO^-M^+ , SO_3R^f , $SO_3^-M^+$, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , $NE^4E^5E^{6+}X^-$, Alkyl- $NE^4E^5E^{6+}X^-$, OR^f , SR^f , $(CHR^gCH_2O)_yR^f$, $(CH_2N(E^4))_yR^f$, $(CH_2CH_2N(E^4))_yR^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano
15 stehen, worin
 R^f , E^4 , E^5 und E^6 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,
 R^g für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,
 M^+ für ein Kation steht,

- 20 X^- für ein Anion steht, und
 y für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht, oder
 R^7 und R^8 zusammen mit dem Phosphoratom und dem/den Sauerstoffatom(en), an die sie gebunden sind für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und, falls vorhanden, die anellierten Gruppen unabhängig
25 voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^f$, COO^-M^+ , SO_3R^f , $SO_3^-M^+$, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , $NE^4E^5E^{6+}X^-$, Alkyl- $NE^4E^5E^{6+}X^-$, OR^f , SR^f , $(CHR^gCH_2O)_yR^f$, $(CH_2N(E^4))_yR^f$, $(CH_2CH_2N(E^4))_yR^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano, wobei R^f , R^g , E^4 , E^5 , E^6 , M^+ , X^- und y die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

- [0030] Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist in der Formel I einer der Reste Y^1 oder Y^2 oder sind beide Reste
30 Y^1 und Y^2 ausgewählt unter solchen Resten der Formeln $P(OR^7)(OR^8)$, $OP(OR^7)R^8$ und $OP(OR^7)(OR^8)$, worin R^7 und R^8 zusammen mit dem Phosphoratom und dem/den Sauerstoffatom(en), an die sie gebunden sind, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und/oder die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten, die ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano, Carboxyl,
35 SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 und Carboxylat, tragen können.

[0031] Bevorzugt sind die Reste Y^1 und Y^2 ausgewählt unter Phosphonit- und/oder Phosphitresten der allgemeinen Formel II



- 45 worin
 r , s und t unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen und die Summe aus r , s und t mindestens 2 beträgt,
 D zusammen mit dem Phosphoratom und dem/den Sauerstoffatom(en), an die es gebunden ist, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus steht, der gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und/oder
50 Hetaryl anelliert ist, wobei die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , Nitro, Cyano, Carboxyl und Carboxylat, tragen können und/oder D einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, gegebenenfalls substituiertem Cycloalkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl, aufweisen kann und/oder D durch 1, 2 oder 3 gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen sein kann.

- [0032] Der Rest D steht vorzugsweise für eine C_2 - bis C_6 -Alkylenbrücke, die 1-, oder 2-fach mit Aryl anelliert ist und/
55 oder die einen Substituenten, der ausgewählt ist unter Alkyl, gegebenenfalls substituiertem Cycloalkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl, aufweisen kann und/oder die durch ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom unterbrochen sein kann.

- [0033] Bei den anellierten Arylen der Reste D handelt es sich bevorzugt um Benzol oder Naphthalin. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , Trifluormethyl, Nitro, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, Acyl und Cyano. Anellierte Naphthaline sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anellierten Ring und/oder im anellierten Ring jeweils 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf. Bei den Substituenten der anellierten Aryle steht Alkyl vorzugsweise für C_1 - bis C_4 -Alkyl und insbesondere für Methyl, Isopropyl und tert.-Butyl. Alkoxy steht dabei vorzugsweise für C_1 - bis C_4 -Alkoxy und insbesondere für Methoxy. Alkoxy-carbonyl steht vorzugsweise für C_1 - bis C_4 -Alkoxy-carbonyl. Halogen steht dabei insbesondere für Fluor und Chlor.
65

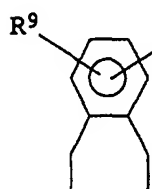
[0034] Wenn die C_2 - bis C_6 -Alkylenbrücke des Restes D durch 1, 2 oder 3, gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen ist, so sind diese vorzugsweise ausgewählt unter O, S oder NR^h , wobei R^h für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl

steht. Vorzugsweise ist die C₂- bis C₆-Alkylenbrücke des Restes D durch ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom unterbrochen.

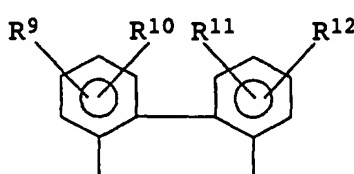
[0035] Wenn die C₂- bis C₆-Alkylenbrücke des Restes D substituiert ist, so weist sie vorzugsweise 1, 2 oder 3, insbesondere 1 Substituenten auf, der/die ausgewählt ist/sind unter Alkyl, Cycloalkyl und Aryl, wobei der Arylsubstituent 1, 2 oder 3 der für Aryl genannten Substituenten tragen kann. Vorzugsweise weist die Alkylenbrücke D einen Substituenten auf, der ausgewählt ist unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, Phenyl, p-(C₁- bis C₄-Alkyl)phenyl, bevorzugt p-Methylphenyl, p-(C₁- bis C₄-Alkoxy)phenyl, bevorzugt p-Methoxyphenyl, p-Halogenphenyl, bevorzugt p-Chlorphenyl und p-Trifluormethylphenyl.

[0036] Vorzugsweise steht der Rest D für eine C₃- bis C₆-Alkylenbrücke, die wie zuvor beschrieben anelliert und/oder substituiert und/oder durch gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen ist. Insbesondere steht der Rest D für eine C₃- bis C₆-Alkylenbrücke, die ein- oder zweifach mit Phenyl und/oder Naphthyl anelliert ist, wobei die Phenyl- oder Naphthylgruppen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor genannten Substituenten tragen können.

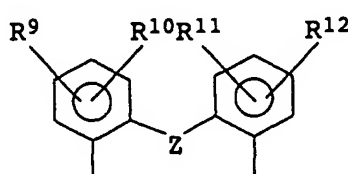
[0037] Vorzugsweise steht der Rest D (d. h. R⁷ und R⁸ gemeinsam) zusammen mit dem Phosphoratom und dem/den Sauerstoffatom(en), an die er gebunden ist, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus, wobei D (R⁷ und R⁸ gemeinsam) für einen Rest steht, der ausgewählt ist unter den Resten der Formeln II.1 bis II.5,



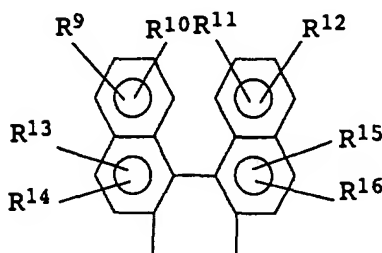
(II.1)



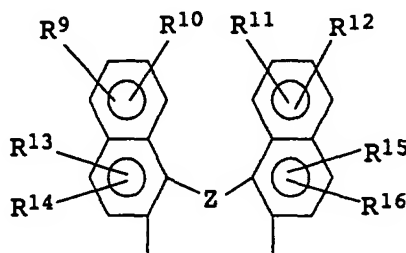
(II.2)



(II.3)



(II.4)



(II.5)

worin

Z für O, S oder NRⁱ steht, wobei Rⁱ für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

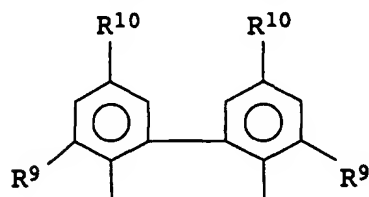
oder Z für eine C₁- bis C₃-Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylsubstituenten aufweisen kann, wobei der Arylsubstituent einen, zwei oder drei der für Aryl genannten Substituenten tragen kann,

oder Z für eine C₂- bis C₃-Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NRⁱ unterbrochen ist,

R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵, Alkylen-NE⁴E⁵, Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen.

[0038] Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.1, worin R⁹ und R¹⁰ für Wasserstoff stehen.

[0039] Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.2a



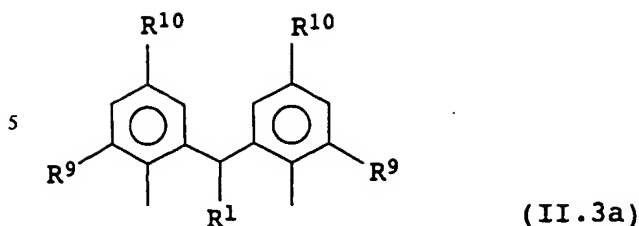
(II.2a)

worin

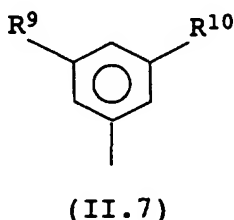
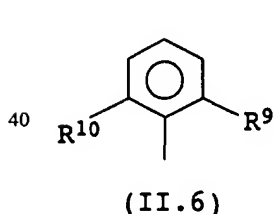
R⁹ für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵, Alkylen-NE⁴E⁵, vorzugsweise Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder C₁- bis C₄-Alkoxy, insbesondere Methyl, Methoxy, Isopropyl oder tert.-Butyl, steht,

R¹⁰ für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl, Isopropyl oder tert.-Butyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, bevorzugt Methoxy, Fluor, Chlor oder Trifluormethyl, steht. R¹⁰ kann auch für SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵ oder Alkylen-NE⁴E⁵ stehen.

[0040] Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.3a



- 10 worin
 R^9 und R^{10} die zuvor bei der Formel II.2a angegebenen Bedeutungen besitzen,
 R^1 für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl, Phenyl, p-(C_1 - bis C_4 -Alkoxy)phenyl, bevorzugt p-Methoxyphenyl, p-Fluorphenyl, p-Chlorphenyl oder p-(Trifluormethyl)phenyl steht.
[0041] Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.4, worin R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} und R^{16} für Wasserstoff stehen.
[0042] Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.4, worin R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{14} und R^{16} für Wasserstoff stehen und die Reste R^{13} und R^{15} unabhängig voneinander für Alkoxycarbonyl, bevorzugt Methoxy-, Ethoxy-, n-Propyloxy- oder Isopropylloxycarbonyl, stehen.
[0043] Insbesondere stehen die Reste R^{13} und R^{15} in ortho-Position zum Phosphoratom bzw. Sauerstoffatom.
20 **[0044]** Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.5, worin R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} und R^{16} für Wasserstoff stehen und Z für CR^1 steht, wobei R^1 die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzt.
[0045] Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.5, worin R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{14} und R^{16} für Wasserstoff stehen, Z für CR^h steht und die Reste R^{13} und R^{15} unabhängig voneinander für Alkoxycarbonyl, bevorzugt Methoxy-, Ethoxy-, n-Propyloxy- oder Isopropylloxycarbonyl, stehen. Insbesondere stehen die Reste R^{13} und R^{15} in ortho-Position
25 zum Phosphoratom bzw. Sauerstoffatom.
[0046] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist in der Formel I einer der Reste Y^1 oder Y^2 oder sind beide Reste Y^1 und Y^2 ausgewählt unter solchen Resten der Formeln $P(OR^7)(OR^8)$, $OP(OR^7)R^8$ und $OP(OR^7)(OR^8)$, worin R^7 und R^8 nicht gemeinsam für einen Beterocyclus stehen.
[0047] Vorzugsweise stehen die Reste R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Alkyl, Aryl oder Hetaryl, welche gegebenenfalls einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl (nur für Aryl oder Hetaryl), Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Carboxylat, Acyl, $-SO_3H$, Sulfonat, NE^4E^5 und Alkyl- NE^4E^5 tragen, wobei E^4 und E^5 gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl und Aryl.
[0048] Vorzugsweise sind die Reste R^7 und R^8 unabhängig voneinander ausgewählt unter den Resten der Formeln II.6
35 und II.7



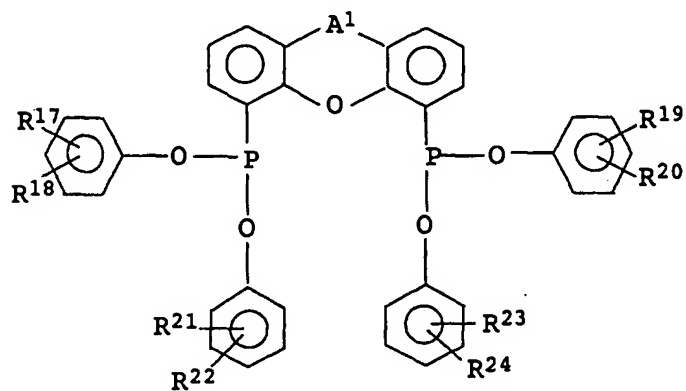
- 45 worin
 R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, $COOR^f$, COO^-M^+ , SO_3R^d , $SO_3^-M^+$, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , $NE^4E^5E^{6+}X^-$, Alkyl- $NE^4E^5E^{6+}X^-$, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Halogen oder Trifluormethyl stehen, worin R^f , E^4 , E^5 und E^6 jeweils gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, M^+ für ein Kation steht und X^- für ein Anion steht.
50 **[0049]** Vorzugsweise stehen in den Formeln II.6 und II.7 die Reste R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy, insbesondere Methyl, Methoxy, Isopropyl oder tert.-Butyl.
[0050] Vorzugsweise stehen A^1 und A^2 unabhängig voneinander für O, S und CR^5R^6 , wobei R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen. Insbesondere stehen R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder tert.-Butyl. Insbesondere stehen R^5 und R^6 beide für Methyl.
55 **[0051]** Vorzugsweise steht einer der Reste A^1 oder A^2 für O oder S und der andere CR^5R^6 . Des Weiteren bevorzugt sind die Reste A^1 und A^2 ausgewählt unter O und S.
[0052] Die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 sind vorzugsweise ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl und Hetaryl. Bevorzugt stehen R^1 und R^3 für Wasserstoff und R^2 und R^4 für C_1 - bis C_4 -Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder tert.-Butyl.
60 **[0053]** Vorzugsweise steht wenigstens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 für eine polare (hydrophile) Gruppe, wobei dann in der Regel wasserlösliche Katalysatoren resultieren. Bevorzugt sind die polaren Gruppen ausgewählt unter $COOR^d$, COO^-M^+ , SO_3R^d , $SO_3^-M^+$, NE^1E^2 , Alkyl- NE^1E^2 , $NE^1E^2E^{3+}X^-$, Alkyl- $NE^1E^2E^{3+}X^-$, OR^d , SR^d , $(CHR^cCH_2O)_xR^d$ oder $(CH_2CH_2N(E^1))_xR^d$, worin R^d , E^1 , E^2 , E^3 , R^d , R^c , M^+ , X^- und x die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.
65 **[0054]** Besonders bevorzugt stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für Wasserstoff.
[0055] Wenn R^1 und/oder R^3 für ein ankondensiertes Ringsystem stehen, so handelt es sich bevorzugt um Benzol- oder Naphthalinringe. Ankondensierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1

oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkylen- NE^4E^5 , Trifluormethyl, Nitro, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, Acyl und Cyano. Ankondensierte Naphthaline sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anellierten Ring und/oder im anellierten Ring jeweils 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den ankondensierten Benzolringen genannten Substituenten auf.

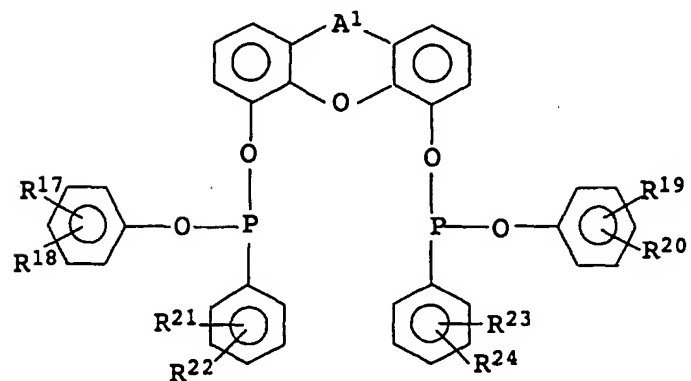
[0056] Bevorzugt steht M^+ für ein Alkalimetallkation, wie z. B. Li^+ , Na^+ oder K^+ , NH_4^+ oder eine quartäre Ammonium-Verbindung, wie sie durch Protonierung oder Quaternierung von Aminen erhältlich ist.

[0057] Bevorzugt steht X^- für Halogenid, besonders bevorzugt Cl^- und Br^- .

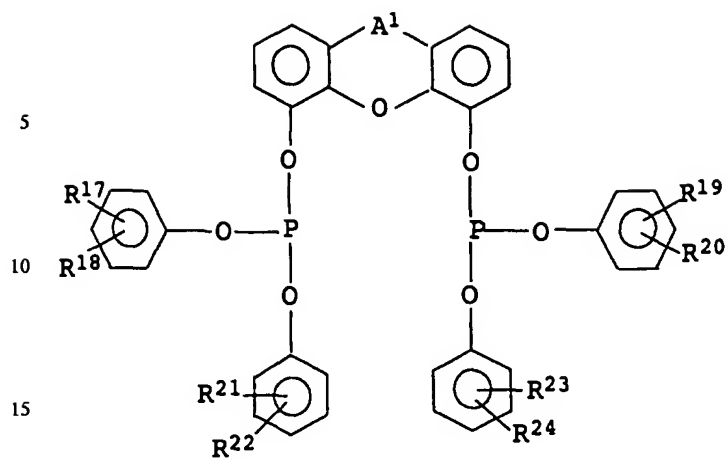
[0058] Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Hydroformylierungskatalysator eingesetzt, wobei die Verbindung der Formel I ausgewählt ist unter Verbindungen der Formeln I.1 bis I.6



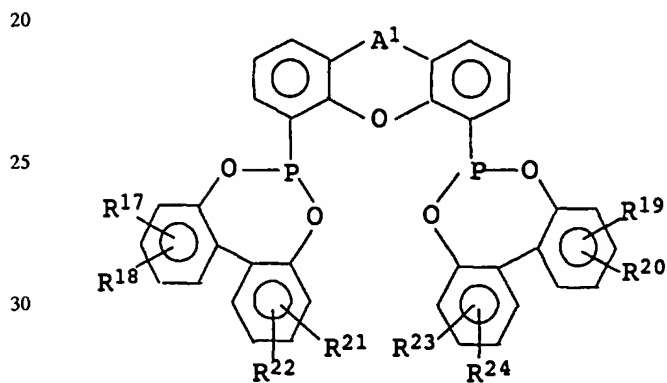
(I.1)



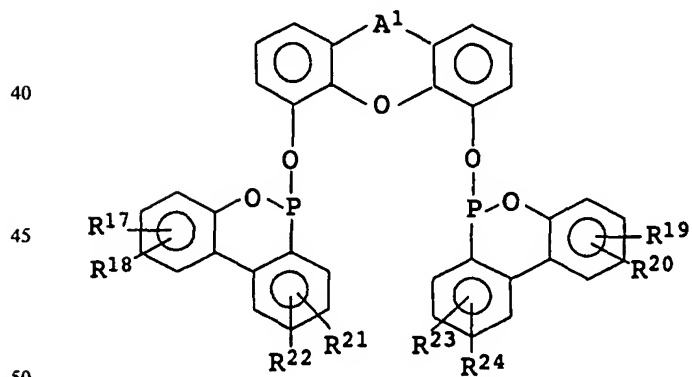
(I.2)



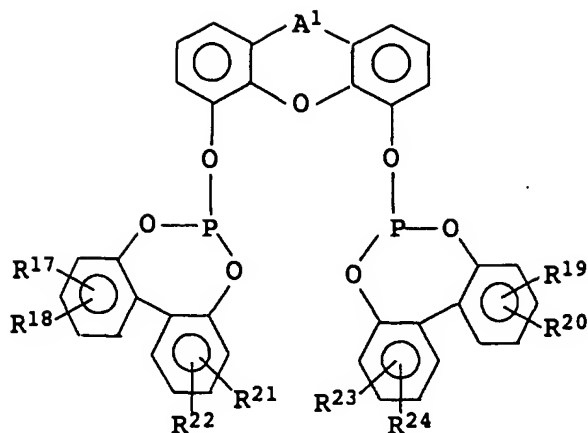
(I.3)



(I.4)



(I.5)



(I.6)

worin

A¹ für O, S oder CR⁵R⁶ steht, wobei R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl, insbesondere Methyl oder tert.-Butyl, stehen, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³ und R²⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₄-Alkyl, insbesondere Methyl oder tert.-Butyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^d, COO⁻M⁺, SO₃R^f, SO₃⁻M⁺, NE⁴E⁵, Alkyl-NE⁴E⁵, NE⁴E⁵E⁶+X⁻, Alkyl-NE⁴E⁵E⁶+X⁻, OR^f, bevorzugt C₁- bis C₄-Alkoxy, insbesondere Methoxy, SR^f, (CHR⁸CH₂O)_yR^f, (CH₂N(E⁴))_yR^f, (CH₂CH₂N(E⁴))_yR^f, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen, worin

R^f, E⁴, E⁵ und E⁶ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₄-Alkyl, insbesondere Methyl und tert.-Butyl, Alkoxy, bevorzugt Methoxy, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R⁸ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M⁺ für ein Kation steht,

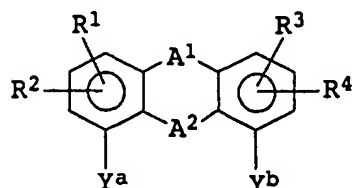
X⁻ für ein Anion steht, und

y für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht.

[0059] Die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren können einen oder mehrere der Verbindungen der allgemeinen Formel I als Liganden aufweisen. Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Liganden der allgemeinen Formel I können Sie noch wenigstens einen weiteren Liganden, der ausgewählt ist unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF₃, Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit- und Phosphitliganden aufweisen.

[0060] Bevorzugt handelt es sich bei dem Metall der VIII. Nebengruppe um Nickel.

[0061] Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen der Formel I kann z. B. ausgehen von einer Verbindung der Formel I.a

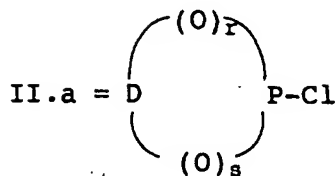
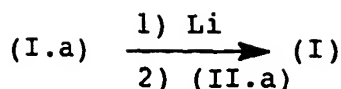


(I.a)

worin

Y^a und Y^b unabhängig voneinander für Reste Y¹ oder Y², wie zuvor definiert, stehen, oder Y^a und Y^b unabhängig voneinander für Halogen, OH, OC(O)CF₃ oder SO₃Me mit Me = Wasserstoff, Li, Na oder K, stehen, wobei Y^a und/oder Y^b auch für Wasserstoff stehen kann, wenn jeweils einer der Reste R² und/oder R⁴ Wasserstoff, eine Alkoxygruppe oder eine Alkoxycarbonylgruppe bedeutet, die sich in der ortho-Position von Y^a und/oder Y^b befindet, und A¹, A², R¹, R², R³ und R⁴ die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0062] Die Funktionalisierung der Reste Y^a und Y^b zu den Resten Y¹ und Y² kann in Analogie zu bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann man Verbindungen der Formel I.a, worin Y^a und Y^b für Halogen, vorzugsweise Chlor, stehen, zunächst lithieren und das dabei gebildete Zwischenprodukt mit einer Verbindung, die am Phosphoratom ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom trägt, beispielsweise eine Verbindung der Formel Cl-P(OR⁷)₂, Cl-P(OR⁷)(OR⁸) oder Cl-P(OR⁷)₂, umsetzen. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen I, worin Y¹ und Y² für einen Rest der Formel II mit t = 0 stehen, erfolgt beispielsweise durch Umsetzung von I.a mit Verbindungen der Formel II.a gemäß folgendem Schema,



wobei r, s und D die zuvor für die Verbindungen der Formel II angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0063] Anstelle von Verbindungen der Formel I.a mit $Y^a = Y^b = \text{Halogen}$ können auch solche Verbindungen I.a mit $Y^a = Y^b = \text{Wasserstoff}$ lithiiert werden, in denen in der Orthoposition von Y^a und Y^b sich jeweils Wasserstoff, eine Alkoxygruppe oder Alkoxy-carbonylgruppe befindet. Derartige Reaktionen sind unter dem Begriff "ortho-Lithiierung" in der Literatur beschrieben (siehe z. B. D. W. Slocum, J. Org. Chem., 1976, 41, 3652-3654; J. M. Mallan, R. L. Bebb, Chem. Rev., 1969, 693 ff; V. Snieckus, Chem. Rev., 1980, 6, 879-933). Die dabei erhaltenen Organolithiumverbindungen können dann mit den Phosphorhalogenverbindungen in der oben angegebenen Weise zu den Zielverbindungen I umgesetzt werden.

[0064] In analoger Weise gelingt die Herstellung der Arsen- und der Antimonverbindungen I.

[0065] Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren kann man z. B. mindestens einen Liganden der Formel I mit einem Metall, wie Nickel, oder einer Metallverbindung in Gegenwart eines Reduktionsmittels oder einem Metallkomplex in einem inerten Lösungsmittel zur Reaktion bringen. Geeignete Metallverbindungen sind dabei z. B. Verbindungen, in denen das Übergangsmetall eine Oxidationsstufe höher als 0 einnimmt, und die bei der Umsetzung mit dem Liganden der Formel I, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels, in situ reduziert werden. Dazu zählen z. B. die Halogenide, bevorzugt die Chloride, und die Acetate der zuvor genannten Übergangsmetalle. Dabei wird bevorzugt NiCl_2 eingesetzt. Geeignete Reduktionsmittel sind z. B. Metalle, bevorzugt Alkalimetalle, wie Na und K, Aluminium, Zink sowie Trialkylaluminiumverbindungen.

[0066] Werden zur Herstellung der Ligand-Metall(0)-Komplexe bereits Komplexverbindungen des Übergangsmetalls eingesetzt, so liegt in diesen das Übergangsmetall vorzugsweise bereits nullwertig vor. Bevorzugt werden zur Herstellung Komplexe mit Liganden eingesetzt, die den zuvor genannten, zusätzlichen Liganden der erfindungsgemäßen Komplexe entsprechen. In diesem Falle erfolgt die Herstellung durch teilweisen oder vollständigen Ligandenaustausch mit den zuvor beschriebenen Liganden der Formel I.

[0067] Ein bevorzugter Nickelkomplex ist Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0).

[0068] Geeignete inerte Lösungsmittel zur Herstellung der Metall(0)-Komplexe sind beispielsweise Aromaten, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Chlorbenzol, Ether, vorzugsweise Diethylether und Tetrahydrofuran, oder Halogenalkane, beispielsweise Dichlormethan, Chloroform, Dichlorethan und Trichlorethan. Die Temperatur liegt dabei in einem Bereich von -70°C bis 150°C , vorzugsweise von 0°C bis 100°C , besonders bevorzugt etwa bei Raumtemperatur.

[0069] Wird zur Herstellung der Ligand-Metall(0)-Komplexe elementares Metall eingesetzt, so liegt dieses vorzugsweise als Pulver vor. Die Umsetzung von Metall und Ligand erfolgt vorzugsweise in einem Produkt der Hydrocyanierungsreaktion als Lösungsmittel, z. B. in einem Gemisch monoolefinischer C_5 -Mononitrile oder bevorzugt in 3-Pentenitril. Gegebenenfalls kann auch der Ligand als Lösungsmittel eingesetzt werden. Die Temperatur liegt in einem Bereich von etwa 0 bis 150°C , bevorzugt 60 bis 100°C .

Schritt a)

[0070] Zur Umsetzung in Schritt a) wird vorzugsweise 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch, insbesondere ein C_4 -Schnitt, eingesetzt.

[0071] Vorzugsweise wird zur Herstellung eines Gemischs monoolefinischer C_5 -Mononitrile nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt, das einen 1,3-Butadien-Gehalt von mindestens 10 Vol.-%, bevorzugt mindestens 25 Vol.-%, insbesondere mindestens 40 Vol.-%, aufweist.

[0072] 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische sind in großtechnischem Maßstab erhältlich. So fällt z. B. bei der Aufarbeitung von Erdöl durch Steamcracken von Naphtha ein als C_4 -Schnitt bezeichnetes Kohlenwasserstoffgemisch mit einem hohen Gesamtolefinanteil an, wobei etwa 40% auf 1,3-Butadien und der Rest auf Monoolefine und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie Alkane entfällt.

[0073] Reines 1,3-Butadien kann z. B. durch extraktive Destillation aus technisch erhältlichen Kohlenwasserstoffgemischen isoliert werden.

[0074] C_4 -Schnitte werden gegebenenfalls vor ihrem Einsatz zur Hydrocyanierung von Alkinen, wie z. B. Propin oder Butin, von 1,2-Dienen, wie z. B. Propadien, und/oder von Alkeninen, wie z. B. Vinylacetylen, im Wesentlichen befreit, da ansonsten u. U. Produkte erhalten werden, bei denen eine $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung in Konjugation mit der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung steht. Zur Entfernung dieser Komponenten kann der C_4 -Schnitt vor der Addition von Cyanwasserstoff einer katalytischen Teilhydrierung unterzogen werden. Diese Teilhydrierung erfolgt in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators, der befähigt ist, Alkine und 1,2-Diene selektiv neben anderen Dienen und Monoolefinen zu hydrieren.

[0075] Geeignete heterogene Hydrier-Katalysatorsysteme umfassen im Allgemeinen eine Übergangsmetallverbindung auf einem inerten Träger. Geeignete anorganische Träger sind die hierfür üblichen Oxide, insbesondere Silicium- und Aluminiumoxide, Alumosilikate, Zeolithe, Carbide, Nitride etc. und deren Mischungen. Bevorzugt werden als Träger

Al₂O₃, SiO₂ und deren Mischungen verwendet. Insbesondere handelt es sich bei den verwendeten heterogenen Katalysatoren um die in den US-A-4,587,369; US-A-4,704,492 und US-A-4,493,906 beschriebenen, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Weiterhin geeignete Katalysatorsysteme auf Cu-Basis werden von der Fa. Dow Chemical als KLP-Katalysator vertrieben.

[0076] Die Addition von Cyanwasserstoff an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch, z. B. einen vorbehandelten, teilhydrierten C₄-Schnitt, in Schritt a) kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

[0077] Nach einer geeigneten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs kontinuierlich. Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben. Vorzugsweise wird für die kontinuierliche Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Rührkesselskaskade oder ein Rohrreaktor verwendet.

[0078] Gemäß einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch semikontinuierlich.

[0079] Ein geeignetes semikontinuierliches Verfahren umfasst:

- i) Befüllen eines Reaktors mit dem 1,3-Butadien oder einem 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisch, gegebenenfalls einem Teil des Cyanwasserstoffs und einem gegebenenfalls in situ erzeugten, erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysator sowie gegebenenfalls einem Lösungsmittel,
- ii) Umsetzung des Gemisches bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, wobei bei semikontinuierlicher Fahrweise Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist wird,
- iii) Vervollständigung des Umsatzes durch Nachreagieren und anschließende Aufarbeitung.

[0080] Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben, im Allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann.

[0081] Geeignete Lösungsmittel sind dabei die zuvor bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren genannten, bevorzugt aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, oder Tetrahydrofuran.

[0082] Die Umsetzung des Gemisches erfolgt im Allgemeinen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck. Dabei liegt die Reaktionstemperatur im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 0 bis 200°C, bevorzugt etwa 50 bis 150°C. Der Druck liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 1 bis 200 bar, bevorzugt etwa 1 bis 100 bar, insbesondere 1 bis 50 bar, insbesondere bevorzugt 1 bis 20 bar. Dabei wird während der Reaktion Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist, wobei der Druck im Autoklaven im Wesentlichen konstant bleibt. Die Reaktionszeit beträgt im Allgemeinen etwa 30 Minuten bis 5 Stunden.

[0083] Zur Vervollständigung des Umsatzes kann sich an die Reaktionszeit eine Nachreaktionszeit anschließen, in der kein Cyanwasserstoff mehr in den Autoklaven eingespeist wird. Die Temperatur wird in dieser Zeit im Wesentlichen konstant auf der zuvor eingestellten Reaktionstemperatur belassen. Die Aufarbeitung erfolgt nach gängigen Verfahren und umfasst z. B. die Abtrennung des nicht umgesetzten 1,3-Butadiens und des nicht umgesetzten Cyanwasserstoffs, z. B. durch Waschen oder Extrahieren und die destillative Aufarbeitung des übrigen Reaktionsgemisches zur Abtrennung der Wertprodukte und Rückgewinnung des noch aktiven Katalysators.

[0084] Gemäß einer weiteren geeigneten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs in Schritt a) diskontinuierlich. Dabei werden im Wesentlichen die bei semikontinuierlichen Verfahren beschriebenen Reaktionsbedingungen eingehalten, wobei in Schritt ii) kein zusätzlicher Cyanwasserstoff eingespeist, sondern dieser komplett vorgelegt wird.

[0085] Das in Schritt a) erhaltene Nitrilgemisch umfasst vorzugsweise im Wesentlichen Nitrile, bei denen die C=C- und die C≡N-Bindung nicht in Konjugation stehen. Bevorzugt enthalten die in Schritt a) erhaltenen Nitrilgemische bezogen auf die Gesamtnitrilmenge insgesamt höchstens 2 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 1 Gew.-%, insbesondere höchstens 0,05 Gew.-% an 2-Pentennitril und 2-Methyl-2-butennitril.

[0086] Vorzugsweise enthalten die in Schritt a) erhaltenen Nitrilgemische bezogen auf die Gesamtnitrilmenge mindestens 70 Gew.-%, bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-% an Nitrilen, die ausgewählt sind unter 3-Pentennitril, 4-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril.

[0087] Vorzugsweise enthalten die in Schritt a) erhaltenen Nitrilgemische die linearen Pentennitrilisomere im Überschuss gegenüber den verzweigten Isomeren. Bevorzugt beträgt das Mengenverhältnis von 3-Pentennitril zu 2-Methyl-3-butennitril mindestens 1,7 : 1, bevorzugt mindestens 1,9 : 1, insbesondere mindestens 2,1 : 1.

Schritt b)

[0088] Gewünschtenfalls kann sich an die in Schritt a) beschriebene Erstaddition von Cyanwasserstoff an 1,3-Butadien ein Isomerisierungsschritt anschließen, um den Anteil an linearen Pentennitrilisomeren in dem in Schritt a) erhaltenen Nitrilgemisch weiter zu erhöhen. Vorteilhafterweise wird dabei mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren ein hoher Anteil an 3-Pentennitril und 4-Pentennitril erhalten.

[0089] Vorzugsweise katalysieren die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren, die mindestens einen Liganden der allgemeinen Formel I umfassen, zusätzlich zur Stellungsisomerie auch die Doppelbindungsisomerie der linearen Pentennitrilisomeren. Vorteilhafterweise wird dabei bereits in Schritt b) ein hoher Anteil an 4-Pentennitril erhalten, welches durch anti-Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff in Schritt c) zu Adipodinitril als dem erwünschten Wertprodukt führt. Gewünschtenfalls kann die Isomerisierung von 3-Pentennitril zu 4-Pentennitril aber auch "in situ" in Schritt c) erfolgen.

[0090] Die Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Addition von Cyanwasserstoff an das, gegebenenfalls in Schritt b) isomerisierte, Nitrilgemisch kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Bezüglich geeigneter Reaktoren wird auf die Ausführungen unter Schritt a) Bezug genommen.

[0091] Die Zweitaddition von Cyanwasserstoff erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von etwa 0 bis 200°C, insbesondere 20 bis 150°C.

[0092] Der Druck liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 1 bis 100 bar, insbesondere 1 bis 50 bar.

[0093] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Gemischs monoolefinischer C₅-Mononitrile durch Umsetzung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators umfassend einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Liganden der allgemeinen Formel I, wie zuvor beschrieben.

[0094] Zu geeigneten und bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung monoolefinischer C₅-Mononitrile wird auf die vorherigen Ausführungen zu Schritt a) Bezug genommen.

[0095] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur katalytischen Isomerisierung verzweigter aliphatischer Monoalkennitrile zu linearen in Gegenwart eines Katalysators, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Liganden der allgemeinen Formel I, wie zuvor beschrieben.

[0096] Bezüglich geeigneter und bevorzugter Ausführungsformen des Verfahrens zur katalytischen Isomerisierung wird auf die vorherigen Ausführungen unter Schritt b) Bezug genommen.

[0097] Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren nicht nur eine hohe Selektivität im Bezug auf die bei der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen erhaltenen Monoadditionsprodukte, sondern sie können bei der Hydrocyanierung auch mit einem Überschuss an Cyanwasserstoff versetzt werden, ohne dass es zu einer merklichen Abscheidung von inaktiven Nickel(II)-Verbindungen, wie z. B. Nickel(II)-Cyanid, kommt. Im Gegensatz zu bekannten Hydrocyanierungskatalysatoren auf Basis nicht-komplexer Phosphin- und Phosphitliganden eignen sich die Katalysatoren der Formel I somit nicht nur für kontinuierliche Hydrocyanierungsverfahren, bei denen ein Cyanwasserstoffüberschuss im Reaktionsgemisch im Allgemeinen wirkungsvoll vermieden werden kann, sondern auch für semikontinuierliche Verfahren und Batch-Verfahren, bei denen im Allgemeinen ein starker Cyanwasserstoffüberschuss vorliegt. Somit weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren und die auf ihnen basierenden Verfahren zur Hydrocyanierung im Allgemeinen höhere Katalysatorrückführungsrate und längere Katalysatorstandzeiten auf als bekannte Verfahren. Dies ist neben einer besseren Wirtschaftlichkeit auch unter ökologischen Aspekten vorteilhaft, da das aus dem aktiven Katalysator mit Cyanwasserstoff gebildete Nickelcyanid stark giftig ist und unter hohen Kosten aufgearbeitet oder entsorgt werden muss.

[0098] Die zuvor beschriebenen Katalysatoren, die chirale Liganden der Formel I umfassen, eignen sich zur enantioselektiven Hydrocyanierung.

Patentansprüche

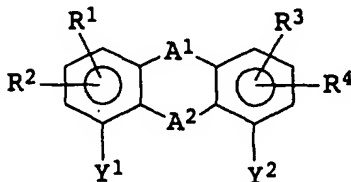
1. Verfahren zur Herstellung von Adipinsäuredinitril, wobei man

a) 1,3-Butadien zur Herstellung eines Gemisches monoolefinischer C₅-Mononitrile mit Cyanwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators umsetzt,

b) gegebenenfalls das in Schritt a) erhaltene Nitrilgemisch einer katalytischen Isomerisierung zur zumindest teilweisen Überführung darin enthaltener verzweigter Nitrile zu linearen unterwirft,

c) das, gegebenenfalls isomerisierte, Nitrilgemisch nochmals mit Cyanwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators umsetzt,

dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens einer der Schritte a), b) oder c) in Gegenwart eines Katalysators erfolgt, der wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Liganden umfasst, der ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

worin

A¹ und A² unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b, NR^c oder CR⁵R⁶ stehen, wobei

R^a, R^b, R^c, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

Y¹ und Y² unabhängig voneinander für mindestens ein Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom aufweisende Reste stehen, wobei an das Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom jeweils mindestens zwei gegebenenfalls substituierte Heteroatome, die ausgewählt sind unter O, S und NR^c, direkt gebunden sind, wobei R^c für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, und

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^d, COO⁻M⁺, SO₃R^d, SO₃⁻M⁺, NE¹E², NE¹E²E³X⁻, Alkyl-NE¹E²E³X⁻, OR^d, SR^d, (CHR^cCH₂O)_xR^d, (CH₂N(E¹))_xR^d, (CH₂CH₂N(E¹))_xR^d, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano

stehen, worin

R^d, E¹, E² und E³ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder

Aryl bedeuten,
 R^c für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,
 M^+ für ein Kation steht,
 X^- für ein Anion steht, und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht, oder

R^1 und/oder R^3 zusammen mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an den sie gebunden sind, für ein kondensiertes Ringsystem, mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in der Formel I Y^1 und Y^2 unabhängig voneinander für je einen Rest der Formeln $P(OR^7)(OR^8)$, $OP(OR^7)R^8$ oder $OP(OR^7)(OR^8)$ stehen, worin

R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, welche gegebenenfalls einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^f$, COO^-M^+ , SO_3R^f , $SO_3^-M^+$, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , $NE^4E^5E^{6+}X^-$, Alkyl- $NE^4E^5E^{6+}X^-$, OR^f , SR^f , $(CHR^9CH_2O)_yR^f$, $(CH_2N(E^4))_yR^f$, $(CH_2CH_2N(E^4))_yR^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen, worin

R^f , E^4 , E^5 und E^6 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^8 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

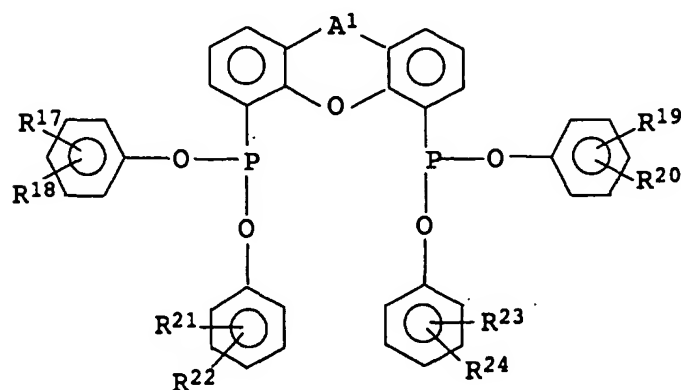
M^+ für ein Kation steht,

X^- für ein Anion steht, und

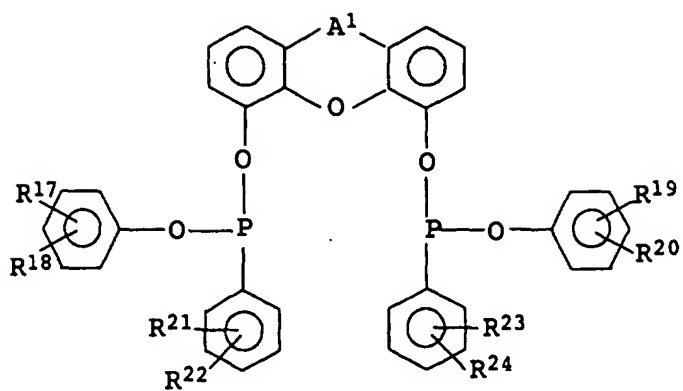
y für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht, oder

R^7 und R^8 zusammen mit dem Phosphoratom und dem/den Sauerstoffatom(en), an die sie gebunden sind für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und, falls vorhanden, die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^f$, COO^-M^+ , SO_3R^f , $SO_3^-M^+$, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , $NE^4E^5E^{6+}X^-$, Alkyl- $NE^4E^5E^{6+}X^-$, OR^f , SR^f , $(CHR^8CH_2O)_yR^f$, $(CH_2N(E^4))_yR^f$, $(CH_2CH_2N(E^4))_yR^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano, wobei R^f , R^8 , E^4 , E^5 , E^6 , M^+ , X^- und y die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

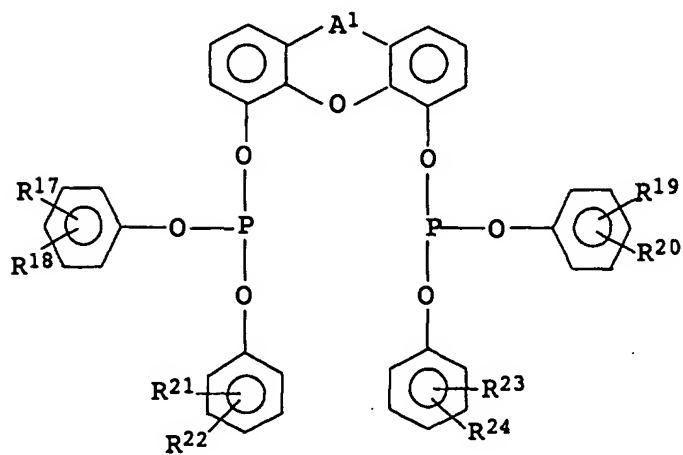
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Verbindung der Formel I ausgewählt ist unter Verbindungen der Formel I.1 bis I.6



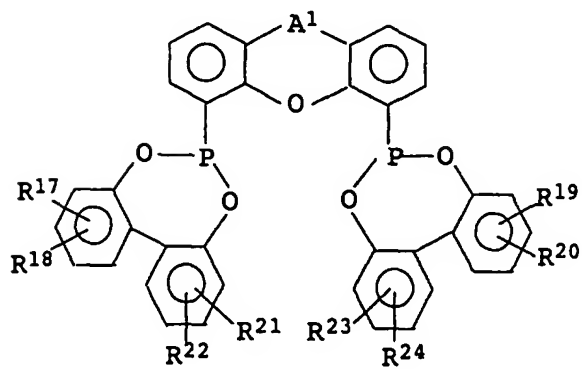
(I.1)



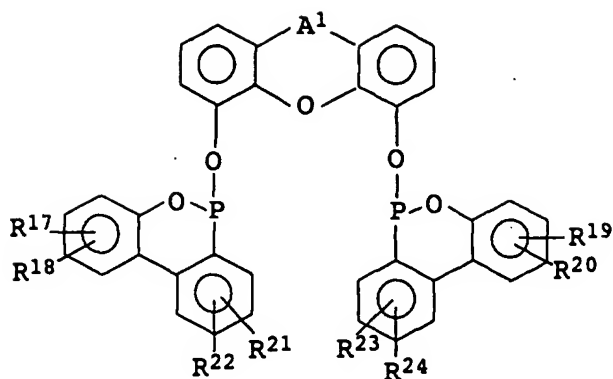
(I.2)



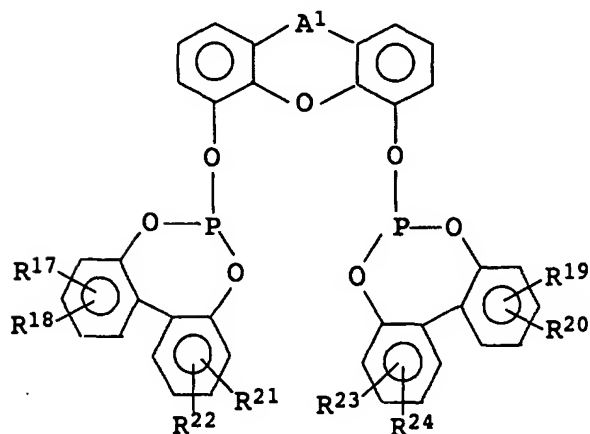
(I.3)



(I.4)



(I.5)



(I.6)

worin

A¹ für O, S oder CR⁵R⁶ steht, wobei R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen,

R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³ und R²⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COORᶠ, COO⁻M⁺, SO₃Rᶠ, SO₃⁻M⁺, NE⁴E⁵, Alkylen-NE⁴E⁵, NE⁴E⁵E⁶⁺X⁻, Alkylen-NE⁴E⁵E⁶⁺X⁻, ORᶠ, SRᶠ, (CHR⁸CH₂O)ᵧRᶠ, (CH₂N(E⁴))ᵧRᶠ, (CH₂CH₂N(E⁴))ᵧRᶠ, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano

stehen, worin

Rᶠ, E⁴, E⁵ und E⁶ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R⁸ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M⁺ für ein Kation steht,

X⁻ für ein Anion steht, und

y für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Metall der VIII. Nebengruppe Nickel ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator zusätzlich wenigstens einen weiteren Liganden, ausgewählt unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF₃, Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit- und Phosphitliganden aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man in Schritt a) 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch, bevorzugt einen C₄-Schnitt, einsetzt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das in Schritt a) erhaltene Nitrilgemisch im Wesentlichen Nitrile umfaßt, bei denen die C=C- und die C≡N-Bindung nicht in Konjugation stehen.

8. Verfahren zur Herstellung eines Gemischs monoolefinischer C₅-Mononitrile durch Umsetzung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert.

9. Verfahren zur katalytischen Isomerisierung verzweigter aliphatischer Monoalkennitrile zu linearen in Gegenwart eines Katalysators, wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert.

- Leerseite -



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 101 50 285 A 1

21 Aktenzeichen: 101 50 285.0
22 Anmeldetag: 12. 10. 2001
43 Offenlegungstag: 17. 4. 2003

51 Int. Cl.⁷:
C 07 F 15/04
C 07 F 9/48
C 07 C 253/10
C 07 C 253/30
C 07 C 255/06
B 01 J 31/12
C 07 C 255/04

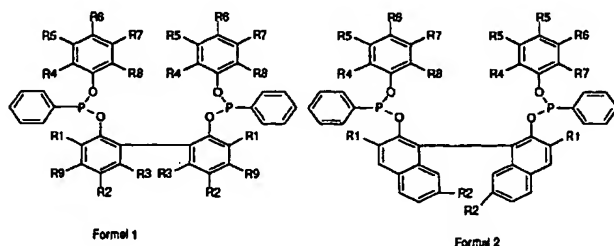
DE 101 50 285 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Bartsch, Michael, Dr., 67433 Neustadt, DE;
Baumann, Robert, Dr., 68161 Mannheim, DE;
Kunsmann-Keitel, Dagmar Pasca, Dr., 67117
Limburgerhof, DE; Haderlein, Gerd, Dr., 64283
Darmstadt, DE; Jungkamp, Tim, Dr., 69221
Dossenheim, DE; Altmayer, Marco, Dr.rer.nat.,
68199 Mannheim, DE; Siegel, Wolfgang, Dr., 67117
Limburgerhof, DE; Molnar, Ferenc, Dr., 67346
Speyer, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Phosphonite
57 Phosphonit I der Formel 1 oder 2



mit
R1, R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, mit der Maßgabe, daß nicht R1 und R2 gleichzeitig H sind,
R3 H oder Methyl,
R4 t-Butyl,
R5, R6, R7, R8, R9 unabhängig voneinander H oder eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen.

DE 101 50 285 A 1

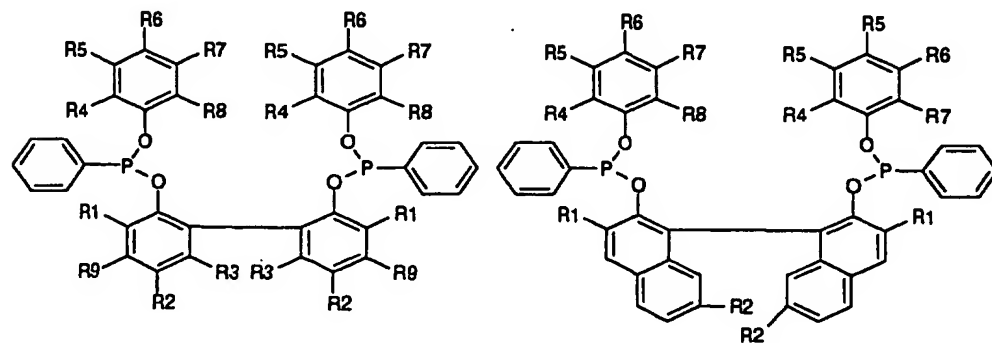


[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Phosphonite, insbesondere Chelatphosphonite, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Ligand in Übergangsmetallkomplexen, neue Übergangsmetallkomplexe, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Katalysator und Verfahren in Gegenwart solcher Übergangsmetallkomplexe als Katalysator.

[0002] Chelatphosphonite, Nickel-Komplexe mit solchen Phosphoniten als Liganden und die Verwendung solcher Komplexe als Katalysator sind bekannt.

[0003] WO 99/13983 und WO 99/64155 beschreiben ein Verfahren zur Hydrocyanierung von ungesättigten organischen Verbindungen und die Isomerisierung von Nitrilen in Anwesenheit von Nickel(0)-Komplexen mit Chelatphosphoniten als Ligand. Die beschriebenen Chelatphosphonite weisen zwar eine gute Stabilität unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen auf. Wünschenswert ist eine Verbesserung der Stabilität der Chelatphosphonit-Liganden zur Erhöhung der Standzeit des Katalysators. Weiterhin ist eine Verbesserung der Selektivität des Katalysators, beispielsweise bei der Hydrocyanierung von Butadien hinsichtlich 3-Pentennitril oder bei der Hydrocyanierung von 3-Pentennitril hinsichtlich Adipodinitril, und eine Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute wünschenswert.

[0004] Es war daher die technische Aufgabe gestellt, als Chelatphosphonit geeignete Phosphonite bereitzustellen, die die Hydrocyanierung von ungesättigten organischen Verbindungen bei hoher Stabilität, hoher Reaktivität und hoher Selektivität des Katalysators auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht. Demgemäß wurden Phosphonite I der Formel 1 oder 2



Formel 1

Formel 2

mit

R1, R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, mit der Maßgabe, daß nicht R1 und R2 gleichzeitig H sind, R3 H oder Methyl,

R4 t-Butyl,

R5, R6, R7, R8, R9 unabhängig voneinander H oder eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Ligand in Übergangsmetallkomplexen, neue Übergangsmetallkomplexe, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Katalysator und Verfahren in Gegenwart solcher Übergangsmetallkomplexe als Katalysator gefunden.

[0005] Erfindungsgemäß sind die Reste R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, mit der Maßgabe, daß nicht R1 und R2 gleichzeitig H sind.

[0006] Als Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen kommt vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorteilhaft ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, s-Butyl, i-Butyl und t-Butyl, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl und t-Butyl, in Betracht.

[0007] Als Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen kommt vorzugsweise eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorteilhaft ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, s-Butoxy, i-Butoxy und t-Butoxy, insbesondere Methoxy, in Betracht.

[0008] Im Falle eines Phosphonits I der Formel 1 können in einer bevorzugten Ausführungsform vorteilhaft R1 und R2 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, s-Butyl, i-Butyl und t-Butyl, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl und t-Butyl, darstellen.

[0009] Im Falle eines Phosphonits I der Formel 2 können in einer bevorzugten Ausführungsform vorteilhaft R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, s-Butyl, i-Butyl und t-Butyl, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl und t-Butyl, oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorteilhaft ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, s-Butoxy, i-Butoxy und t-Butoxy, insbesondere Methoxy, darstellen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann R1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, s-Butyl, i-Butyl und t-Butyl, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl und t-Butyl, besonders bevorzugt Methyl, und R2 Wasserstoff oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorteilhaft ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, s-Butoxy, i-Butoxy und t-Butoxy, insbesondere Methoxy, darstellen.

- [0010] Erfindungsgemäß stellt R3 H oder eine Methylgruppe dar.
 [0011] Erfindungsgemäß stellt R4 eine t-Butylgruppe dar.
 [0012] Erfindungsgemäß sind die Reste R5, R6, R7, R8 und R9 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen.
 [0013] Besonders bevorzugte Phosphonite I der Formel 1 sind solche mit den Resten R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8 und R9 gemäß nachfolgender Tabelle 1.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Tabelle 1

Nr	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
1	Me	Me	H	t-Bu	H	H	H	H	H
2	Et	Et	H	t-Bu	H	H	H	H	H
3	n-Pr	n-Pr	H	t-Bu	H	H	H	H	H
4	t-Bu	t-Bu	H	t-Bu	H	H	H	H	H
5	Et	Me	H	t-Bu	H	H	H	H	H
6	n-Pr	Me	H	t-Bu	H	H	H	H	H
7	t-Bu	Me	H	t-Bu	H	H	H	H	H
8	Me	Me	H	t-Bu	H	H	H	H	Me
9	t-Bu	Me	Me	t-Bu	H	H	H	H	H
10	Me	Me	H	t-Bu	H	t-Bu	H	H	H
11	Et	Et	H	t-Bu	H	t-Bu	H	H	H
12	n-Pr	n-Pr	H	t-Bu	H	t-Bu	H	H	H
13	t-Bu	t-Bu	H	t-Bu	H	t-Bu	H	H	H
14	Et	Me	H	t-Bu	H	t-Bu	H	H	H
15	n-Pr	Me	H	t-Bu	H	t-Bu	H	H	H
16	t-Bu	Me	H	t-Bu	H	t-Bu	H	H	H
17	Me	Me	H	t-Bu	H	t-Bu	H	H	Me
18	t-Bu	Me	Me	t-Bu	H	t-Bu	H	H	H
19	Me	Me	H	t-Bu	H	Me	H	H	H
20	Et	Et	H	t-Bu	H	Me	H	H	H
21	n-Pr	n-Pr	H	t-Bu	H	Me	H	H	H
22	t-Bu	t-Bu	H	t-Bu	H	Me	H	H	H
23	Et	Me	H	t-Bu	H	Me	H	H	H
24	n-Pr	Me	H	t-Bu	H	Me	H	H	H
25	t-Bu	Me	H	t-Bu	H	Me	H	H	H
26	Me	Me	H	t-Bu	H	Me	H	H	Me
27	t-Bu	Me	Me	t-Bu	H	Me	H	H	H
28	Me	Me	H	t-Bu	H	H	Me	H	H
29	Et	Et	H	t-Bu	H	H	Me	H	H
30	n-Pr	n-Pr	H	t-Bu	H	H	Me	H	H
31	t-Bu	t-Bu	H	t-Bu	H	H	Me	H	H
32	Et	Me	H	t-Bu	H	H	Me	H	H
33	n-Pr	Me	H	t-Bu	H	H	Me	H	H
34	t-Bu	Me	H	t-Bu	H	H	Me	H	H
35	Me	Me	H	t-Bu	H	H	Me	H	Me
36	t-Bu	Me	Me	t-Bu	H	H	Me	H	H
37	Me	Me	H	t-Bu	H	H	H	Me	H
38	Et	Et	H	t-Bu	H	H	H	Me	H
39	n-Pr	n-Pr	H	t-Bu	H	H	H	Me	H
40	t-Bu	t-Bu	H	t-Bu	H	H	H	Me	H
41	Et	Me	H	t-Bu	H	H	H	Me	H
42	n-Pr	Me	H	t-Bu	H	H	H	Me	H
43	t-Bu	Me	H	t-Bu	H	H	H	Me	H
44	Me	Me	H	t-Bu	H	H	H	Me	Me
45	t-Bu	Me	Me	t-Bu	H	H	H	Me	H
46	Me	Me	H	t-Bu	H	Me	H	Me	H
47	Et	Et	H	t-Bu	H	Me	H	Me	H
48	n-Pr	n-Pr	H	t-Bu	H	Me	H	Me	H
49	t-Bu	t-Bu	H	t-Bu	H	Me	H	Me	H

50	Et	Me	H	t-Bu	H	Me	H	Me	H
51	n-Pr	Me	H	t-Bu	H	Me	H	Me	H
52	t-Bu	Me	H	t-Bu	H	Me	H	Me	H
53	Me	Me	H	t-Bu	H	Me	H	Me	Me
54	t-Bu	Me	Me	t-Bu	H	Me	H	Me	H

[0014] Besonders bevorzugte Phosphonite I der Formel 2 sind solche mit den Resten R1, R2, R4, R5, R6, R7 und R8 gemäß nachfolgender Tabelle 1.

Tabelle 2

Nr.	R1	R2	R4	R5	R6	R7	R8
55	Me	H	t-Bu	H	H	H	H
56	Me	H	t-Bu	H	t-Bu	H	H
57	Me	H	t-Bu	H	Me	H	H
58	Me	H	t-Bu	H	H	Me	H
59	Me	H	t-Bu	H	H	H	Me
60	Me	H	t-Bu	H	Me	H	Me
61	Me	OMe	t-Bu	H	H	H	H
62	Me	OMe	t-Bu	H	t-Bu	H	H
63	Me	OMe	t-Bu	H	Me	H	H
64	Me	OMe	t-Bu	H	H	Me	H
65	Me	OMe	t-Bu	H	H	H	Me
66	Me	OMe	t-Bu	H	Me	H	Me

[0015] In Tabelle 1 und Tabelle 2 haben die Abkürzungen folgende Bedeutungen:

H: Wasserstoff

Me: Methyl

Et: Ethyl

n-Pr: n-Propyl

t-Bu: t-Butyl

OMe: Methoxy.

[0016] Zur Herstellung von Phosphonit I kann man entsprechend dem in WO 99/64155 beschriebenen Herstellverfahren für die dort beschriebenen Phosphonitliganden der Formel I zunächst ein Phenyl-Phosphor(III)-Dihalogenid, vorzugsweise Phenyl-Phosphor(III)-Dichlorid, mit einem die Reste R4, R5, R6, R7 und R8 tragenden Phenol zu einem Phenyl-(R4, R5, R6, R7, R8-Phenoxy)-Phosphor(III)-Halogenid unter Abspaltung von Halogenwasserstoff umsetzt. Gewünschtenfalls kann man dieses Reaktionsprodukt vor der weiteren Umsetzung nach bekannten Verfahren isolieren und/oder reinigen, z. B. durch Destillation. Das Phenyl-(R4, R5, R6, R7, R8-Phenoxy)-Phosphor(III)-Halogenid kann man dann mit einem die Reste R1, R2, R3 und R9 tragenden 2,2'-Bisphenol im Falle von Formel 1 oder einem die Reste R1 und R2 tragenden 2,2'-Bisnaphthol zu einem Phosphonit I unter Halogenwasserstoff-Abspaltung umsetzen.

[0017] Beide Umsetzungen kann man vorteilhaft im Bereich von etwa 40 bis etwa 200°C durchführen. Beide Umsetzungen kann man in Gegenwart einer Base, wie einem aliphatischen Amin, beispielsweise Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Pyridin, vorzugsweise Triethylamin oder Pyridin durchführen. Bevorzugt kommt eine rein thermische Halogenwasserstoff-Abspaltung im ersten Reaktionsschritt in Betracht.

[0018] Vorteilhafterweise gelingt die Herstellung der Phosphonite I ohne Verwendung von Magnesium- oder Lithiumorganischen Verbindungen. Die einfache Reaktionssequenz erlaubt eine breite Variationsmöglichkeit der Phosphonite I. Die Darstellung gelingt somit effizient und ökonomisch aus leicht zugänglichen Edukten.

[0019] Die Phosphonite I können als Liganden in Übergangsmetallkomplexen eingesetzt werden.

[0020] Als Übergangsmetalle kommen dabei vorteilhaft die Metalle der 1. bis 2. und 6. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, vorzugsweise der 8. Nebengruppe des Periodensystems, besonders bevorzugt Eisen, Kobalt und Nickel, insbesondere Nickel in Betracht.

[0021] Setzt man Nickel ein, so kann dieses in verschiedenen Wertigkeiten, wie 0, +1, +2, +3, vorliegen. Bevorzugt ist hierbei Nickel(0) und Nickel(+2), insbesondere Nickel(0).

[0022] Zur Herstellung der Übergangsmetallkomplexe kann man eine ein Übergangsmetall enthaltende chemische Verbindung oder vorzugsweise ein Übergangsmetall mit einem Phosphonit I um, wobei als Phosphonit I ein einzelnes Phosphonit I oder ein Gemisch mehrerer Phosphonite I eingesetzt werden kann.

[0023] Das Übergangsmetall kann vor der Umsetzung aus geeigneten chemischen Verbindungen, beispielsweise durch Reduktion mit unedlen Metallen wie Zink, aus Salzen, wie Chloriden, erhalten werden.

[0024] Setzt man zur Herstellung der Übergangsmetallkomplexe eine ein Übergangsmetall enthaltende Verbindung ein, so kommen hierzu vorteilhaft Salze, wie Chloride, Bromide, Acetylacetonate, Sulfate, Nitrate, beispielsweise Nickel(2)-Chlorid, oder Ni(0)-Komplexverbindungen, wie Bis(1,5-cyclooctadien)Ni(0), in Betracht.

[0025] Nach der Umsetzung der ein Übergangsmetall enthaltenden Verbindung oder des Übergangsmetalls mit einem

Phosphonit I kann die Wertigkeit des Übergangsmetalls in dem Komplex mit geeigneten Oxidations- oder Reduktionsmitteln, beispielsweise unedlen Metallen, wie Zink, oder Wasserstoff in chemisch gebundener Form, wie Natriumborhydrid, oder in molekularer Form, oder elektrochemisch verändert werden.

[0026] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommt die Umsetzung einer Komplexverbindung von Ni(0) mit organischen Monophosphin-, Monophosphinit-, Monophosphonit- oder Monophosphit-Liganden mit einem Phosphonit I in Betracht entsprechend dem in der deutschen Anmeldung 101 36 488.1 beschriebenen Verfahren.

[0027] In den Übergangsmetallkomplexen kann das molare Verhältnis von Übergangsmetall zu Phosphonit I im Bereich zwischen 1 und 6, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2, 3 oder 4 betragen. Die Übergangsmetallkomplexe können frei von anderen Liganden als den Phosphoniten I sein.

[0028] Die Übergangsmetallkomplexe können neben den Phosphoniten I weitere Liganden enthalten, beispielsweise Nitrile, wie Acetonitril, Adipodinitril, 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-3-butennitril, Olefine, wie Butadien, oder Phosphor-Verbindungen, wie organische Monophosphine, Monophosphinite, Monophosphonite oder Monophosphite.

[0029] Die Herstellung solcher Übergangsmetallkomplexe kann grundsätzlich in einer solchen Weise erfolgen, wie sie in der Literatur, beispielsweise in DE-OS-22 37 703, US-A-3,850,973, US-A-3,766,237 oder US-A-3,903,120, zur Herstellung von Übergangsmetallkomplexen, die Trio-tolyl-phosphit, Tri-m-tolyl-phosphit oder Trip-tolyl-phosphit enthalten, beschrieben ist, indem man diese Phosphite durch die erfindungsgemäßen Phosphonite I teilweise oder vollständig ersetzt.

[0030] Die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe können als Katalysator, insbesondere als Homogenkatalysator eingesetzt werden.

[0031] Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung der erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe als Katalysator bei der Addition von Blausäure an olefinische Doppelbindungen, insbesondere solche, die in Konjugation zu einer weiteren olefinischen Doppelbindung stehen, beispielsweise von Butadien unter Erhalt einer Mischung enthaltend 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril, erwiesen. Gleichermäßen vorteilhaft ist auch die Verwendung als Katalysator bei der Addition von Blausäure an olefinische Doppelbindungen, die nicht in Verbindung mit einer weiteren olefinischen Doppelbindung stehen, beispielsweise von 3-Pentennitril oder 4-Pentennitril oder deren Gemische, vorzugsweise 3-Pentennitril, unter Erhalt von Adipodinitril, oder von 3-Pentensäureester oder 4-Pentensäureester oder deren Gemische, vorzugsweise 3-Pentensäureester, unter Erhalt von 5-Cyanovaleriansäureester.

[0032] Ebenso als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung der erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe als Katalysator bei der Isomerisierung organischer Nitrile, insbesondere solcher, bei denen die Nitrilgruppe nicht in Konjugation zu einer olefinischen Doppelbindung steht, beispielsweise von 2-Methyl-3-butennitril unter Erhalt von 3-Pentennitril, erwiesen. Gleichermäßen vorteilhaft ist auch die Verwendung als Katalysator bei der Isomerisierung organischer Nitrile, bei denen die Nitrilgruppe in Konjugation zu einer olefinischen Doppelbindung steht.

[0033] Verfahren zur Addition von Blausäure an eine olefinische Doppelbindung oder zur Isomerisierung von organischen Nitrilen kann grundsätzlich in einer solchen Weise erfolgen, wie sie beispielsweise in WO 99/13983 oder WO 99/64155 beschrieben ist, indem man die dort beschriebenen Phosphonite durch die erfindungsgemäßen Phosphonite I teilweise oder vollständig ersetzt.

[0034] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C₅-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C=N-Bindung durch Hydrocyanierung eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches in Gegenwart eines Katalysators, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Hydrocyanierung in Gegenwart mindestens eines der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Systeme erfolgt.

[0035] Vorzugsweise wird zur Herstellung von monoolefinischen C₅-Mononitrilen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt, das einen 1,3-Butadien-Gehalt von mindestens 10 Vol.-%, bevorzugt mindestens 25 Vol.-%, insbesondere mindestens 40 Vol.-%, aufweist.

[0036] Zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C₅-Mononitrile, die z. B. 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril enthalten und die als Zwischenprodukte für die Weiterverarbeitung zur Adipodinitril geeignet sind, kann man reines Butadien oder 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische einsetzen.

[0037] 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische sind in großtechnischem Maßstab erhältlich. So fällt z. B. bei der Aufarbeitung von Erdöl durch Steamcracken von Naphtha ein als C₄-Schnitt bezeichnetes Kohlenwasserstoffgemisch mit einem hohen Gesamtolefinanteil an, wobei etwa 40% auf 1,3-Butadien und der Rest auf Monoolefine und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie Alkane entfällt. Diese Ströme enthalten immer auch geringe Anteile von im allgemeinen bis zu 5% an Alkinen, 1,2-Dienen und Vinylacetylen.

[0038] Reines 1,3-Butadien kann z. B. durch extraktive Destillation aus technisch erhältlichen Kohlenwasserstoffgemischen isoliert werden.

[0039] C₄-Schnitte werden gegebenenfalls von Alkinen, wie z. B. Propin oder Butin, von 1,2-Dienen, wie z. B. Propadien, und von Alkeninen, wie z. B. Vinylacetylen, im wesentlichen befreit. Ansonsten werden unter Umständen Produkte erhalten, bei denen eine C=C-Doppelbindung in Konjugation mit der C=N-Bindung steht. Aus "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Bd. 1, VCH Weinheim, S. 479 ist bekannt, dass das bei der Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril entstehende, konjugierte 2-Pentennitril als ein Reaktionsinhibitor für die Zweitaddition von Cyanwasserstoff zu Adipinsäuredinitril wirkt. Es wurde festgestellt, daß die oben genannten, bei der Hydrocyanierung eines nicht vorbehandelten C₄-Schnittes erhaltenen konjugierten Nitrile auch als Katalysatorgifte für den ersten Reaktionsschritt der Adipinsäureherstellung, die Monoaddition von Cyanwasserstoff, wirken.

[0040] Daher entfernt man gegebenenfalls aus dem Kohlenwasserstoffgemisch solche Komponenten teilweise oder vollständig, die bei katalytischer Hydrocyanierung Katalysatorgifte ergeben, insbesondere Alkine, 1,2-Diene und Gemische davon. Zur Entfernung dieser Komponenten wird der C₄-Schnitt vor der Addition von Cyanwasserstoff einer katalytischen Teilhydrierung unterzogen. Diese Teilhydrierung erfolgt in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators, der befähigt ist, Alkine und 1,2-Diene selektiv neben anderen Dienen und Monoolefinen zu hydrieren.

[0041] Geeignete heterogene Katalysatorsysteme umfassen im Allgemeinen eine Übergangsmetallverbindung auf einem inerten Träger. Geeignete anorganische Träger sind die hierfür üblichen Oxide, insbesondere Silicium- und Alumi-

niunoxiide, Alumosilikate, Zeolithe, Carbide, Nitride etc. und deren Mischungen. Bevorzugt werden als Träger Al_2O_3 , SiO_2 und deren Mischungen verwendet. Insbesondere handelt es sich bei den verwendeten heterogenen Katalysatoren um die in den US-A-4,587,369; US-A-4,704,492 und US-A-4,493,906 beschriebenen, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Weiterhin geeignete Katalysatorsysteme auf Cu-Basis werden von der Fa. Dow Chemical als KLP-Katalysator vertrieben.

[0042] Die Addition von Cyanwasserstoff an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch, z. B. einen vorbehandelten, teilhydrierten C_4 -Schnitt, kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

[0043] Nach einer geeigneten Variante des erfindungsgemäßen verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs kontinuierlich. Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben. Vorzugsweise wird für die kontinuierliche Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Rührkesselskaskade oder ein Rohrreaktor verwendet.

[0044] Gemäß einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch semikontinuierlich.

[0045] Das semikontinuierliche Verfahren umfasst:

- a) Befüllen eines Reaktors mit dem Kohlenwasserstoffgemisch, gegebenenfalls einem Teil des Cyanwasserstoffs und einem gegebenenfalls in situ erzeugten, erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysator sowie gegebenenfalls einem Lösungsmittel,
- b) Umsetzung des Gemisches bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, wobei bei semikontinuierlicher Fahrweise Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist wird,
- c) Vervollständigung des Umsatzes durch Nachreagieren und anschließende Aufarbeitung.

[0046] Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann. Für die obigen Schritte gilt vorzugsweise folgendes zu beachten:

Schritt a)

[0047] Der druckfeste Reaktor wird vor Beginn der Reaktion mit dem teilhydrierten C_4 -Schnitt oder Butadien, Cyanwasserstoff einem Hydrocyanierungskatalysator sowie ggf. einem Lösungsmittel befüllt. Geeignete Lösungsmittel sind dabei die zuvor bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren genannten, bevorzugt aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, oder Tetrahydrofuran.

Schritt b)

[0048] Die Umsetzung des Gemisches erfolgt im allgemeinen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck. Dabei liegt die Reaktionstemperatur im allgemeinen in einem Bereich von etwa 0 bis 200°C , bevorzugt etwa 50 bis 150°C . Der Druck liegt im allgemeinen in einem Bereich von etwa 1 bis 200 bar, bevorzugt etwa 1 bis 100 bar, insbesondere 1 bis 50 bar, insbesondere bevorzugt 1 bis 20 bar. Dabei wird während der Reaktion Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist, wobei der Druck im Autoklaven im wesentlichen konstant bleibt. Die Reaktionszeit beträgt etwa 30 Minuten bis 5 Stunden.

Schritt c)

[0049] Zur Vervollständigung des Umsatzes kann sich an die Reaktionszeit eine Nachreaktionszeit von 0 Minuten bis etwa 5 Stunden, bevorzugt etwa 1 Stunde bis 3,5 Stunden anschließen, in der kein Cyanwasserstoff mehr in den Autoklaven eingespeist wird. Die Temperatur wird in dieser Zeit im wesentlichen konstant auf der zuvor eingestellten Reaktionstemperatur belassen. Die Aufarbeitung erfolgt nach gängigen Verfahren und umfaßt die Abtrennung des nicht umgesetzten 1,3-Butadiens und des nicht umgesetzten Cyanwasserstoffs, z. B. durch Waschen oder Extrahieren und die destillative Aufarbeitung des übrigen Reaktionsgemisches zur Abtrennung der Wertprodukte und Rückgewinnung des noch aktiven Katalysators.

[0050] Gemäß einer weiteren geeigneten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an das 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemisch diskontinuierlich. Dabei werden im wesentlichen die bei semikontinuierlichen Verfahren beschriebenen Reaktionsbedingungen eingehalten, wobei in Schritt b) kein zusätzlicher Cyanwasserstoff eingespeist, sondern dieser komplett vorgelegt wird.

[0051] Allgemein läßt sich die Herstellung von Adipinsäuredinitril aus einem Butadien-haltigen Gemisch durch Addition von 2 Moläquivalenten Cyanwasserstoff in drei Schritte gliedern:

1. Herstellung von C_5 -Monoolefingemischen mit Nitrilfunktion.
2. Isomerisierung des in diesen Gemischen enthaltenen 2-Methyl-3-butennitrils zu 3-Pentennitril und Isomerisierung des so gebildeten und des in den Gemischen bereits aus Schritt 1 enthaltenen 3-Pentennitrils zu verschiedenen n-Pentennitrilen. Dabei soll ein möglichst hoher Anteil an 3-Pentennitril bzw. 4-Pentennitril und ein möglichst geringer Anteil an konjugiertem und gegebenenfalls als Katalysatorgift wirksamen 2-Pentennitril und 2-Methyl-2-butennitril gebildet werden.
3. Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Addition von Cyanwasserstoff an das in Schritt 2 gebildete 3-Penten-

nitril welches zuvor "in situ" zu 4-Pentennitril isomerisiert wird. Als Nebenprodukte treten dabei z. B. 2-Methylglutarodinitril aus der Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 4-Pentennitril oder der anti-Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 3-Pentennitril und Ethylsuccinodinitril aus der Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 3-Pentennitril auf.

[0052] Vorteilhafterweise eignen sich die erfindungsgemäßen Katalysatoren auf Basis von Phosphonitliganden auch für die Stellungs- und Doppelbindungsisomerisierung in Schritt 2 und/oder die Zweitaddition von Cyanwasserstoff in Schritt 3.

[0053] Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren nicht nur eine hohe Selektivität im Bezug auf die bei der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen erhaltenen Monoadditionsprodukte, sondern sie können bei der Hydrocyanierung auch mit einem Überschuss an Cyanwasserstoff versetzt werden, ohne dass es zu einer merklichen Abscheidung von inaktiven Nickel(II)-Verbindungen, wie z. B. Nickel(II)-Cyanid, kommt. Im Gegensatz zu bekannten Hydrocyanierungskatalysatoren auf Basis nicht-komplexer Phosphin- und Phosphitliganden eignen sich die Katalysatoren enthaltend ein Phosphonit I somit nicht nur für kontinuierliche Hydrocyanierungsverfahren, bei denen ein Cyanwasserstoffüberschuss im Reaktionsgemisch im allgemeinen wirkungsvoll vermieden werden kann, sondern auch für semikontinuierliche Verfahren und Batch-Verfahren, bei denen im allgemeinen ein starker Cyanwasserstoffüberschuss vorliegt. Somit weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren und die auf ihnen basierenden Verfahren zur Hydrocyanierung im allgemeinen höhere Katalysatorrückführungsrate und längere Katalysatorstandzeiten auf als bekannte Verfahren. Dies ist neben einer besseren Wirtschaftlichkeit auch unter ökologischen Aspekten vorteilhaft, da das aus dem aktiven Katalysator mit Cyanwasserstoff gebildete Nickelcyanid stark giftig ist und unter hohen Kosten aufgearbeitet oder entsorgt werden muss.

[0054] Neben der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen eignen sich die erfindungsgemäßen Systeme im allgemeinen für alle gängigen Hydrocyanierungsverfahren. Dabei sei insbesondere die Hydrocyanierung von nichtaktivierten Olefinen, z. B. von Styrol und 3-Pentennitril, genannt.

[0055] Die Addition von Blausäure an eine olefinische Doppelbindung in Gegenwart eines erfindungsgemäßen Katalysatorsystems, insbesondere die Addition an Butadien, ein Butadien oder an 3-Pentennitril, 4-Pentennitril oder Gemische solcher Pentennitrile, oder die Isomerisierung organischer Nitrile in Gegenwart eines erfindungsgemäßen Katalysatorsystems, insbesondere die Isomerisierung von 2-Methyl-3-pentennitril zu 3-Pentennitril, kann vorteilhaft in Gegenwart von einer oder mehreren Lewis-Säuren als Promotoren durchgeführt werden, die Aktivität, Selektivität oder beides des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems beeinflussen. Als Promotoren kommen anorganische und organische Verbindungen in Betracht, in denen das Kation ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Kupfer, Zink, Bor, Aluminium, Yttrium, Zirkonium, Niob, Molybdän, Cadmium, Rhenium und Zinn. Beispielfhaft seien genannt ZnBr_2 , ZnI_2 , ZnCl_2 , ZnSO_4 , CuCl_2 , CuCl , $\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$, CoCl_2 , CoI_2 , FeI_2 , FeCl_3 , FeCl_2 , $\text{FeCl}_2(\text{THF})_2$, $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$, TiCl_4 , TiCl_3 , $\text{ClTi}(\text{O-iso-Pr})_3$, MnCl_2 , ScCl_3 , AlCl_3 , $(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{AlCl}_2$, $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{AlCl}$, $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$, Ph_2AlCl , PhAlCl_2 , ReCl_5 , ZrCl_4 , ZrCl_2 , NbCl_5 , VCl_3 , CrCl_2 , MoCl_5 , YCl_3 , CdCl_2 , LaCl_3 , $\text{Er}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$, $\text{Yb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$, SmCl_3 , $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, TaCl_5 , wie sie allgemein beschrieben sind, wie in US 6,171,996 B1. Geeignete Promotoren sind weiterhin beschrieben in den Patenten US 3,496,217, US 3,496,218 und US 4,774,353. Diese umfassen Metallsalze, wie ZnCl_2 , CoI_2 und SnCl_2 , und organometallische Verbindungen, wie RAlCl_2 , $\text{R}_3\text{SnO}_3\text{SCF}_3$, und R_3B , wobei R eine Alkylgruppe oder Arylgruppe ist. US-Patent Nr. 4,874,884 beschreibt, wie synergistisch wirksame Kombinationen von Promotoren ausgewählt werden können, um die katalytische Aktivität des Katalysatorsystems zu erhöhen. Bevorzugte Promotoren umfassen CdCl_2 , FeCl_2 , ZnCl_2 , $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnZ}$, wobei Z für CF_3SO_3 , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BCN}$ steht.

[0056] Das molare Verhältnis von Promotor zu Nickel in dem Katalysatorsystem kann zwischen 1 : 16 bis 50 : 1 liegen.

[0057] Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Hydrocyanierung und Isomerisierung kann US 5,981,772 entnommen werden, deren Inhalt hiermit integriert wird, mit der Maßgabe, das anstelle der in dieser Patentschrift genannten Katalysatoren ein erfindungsgemäßes System oder ein Gemisch solcher Systeme eingesetzt wird.

[0058] Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Hydrocyanierung und Isomerisierung kann US 6,127,567 entnommen werden, deren Inhalt hiermit integriert wird, mit der Maßgabe, das anstelle der in dieser Patentschrift genannten Katalysatoren ein erfindungsgemäßes System oder ein Gemisch solcher Systeme eingesetzt wird.

[0059] Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Hydrocyanierung kann US 5,693,843 entnommen werden, deren Inhalt hiermit integriert wird, mit der Maßgabe, das anstelle der in dieser Patentschrift genannten Katalysatoren ein erfindungsgemäßes System oder ein Gemisch solcher Systeme eingesetzt wird.

[0060] Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Hydrocyanierung kann US 5,523,453 entnommen werden, deren Inhalt hiermit integriert wird, mit der Maßgabe, das anstelle der in dieser Patentschrift genannten Katalysatoren ein erfindungsgemäßes System oder ein Gemisch solcher Systeme eingesetzt wird.

[0061] Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

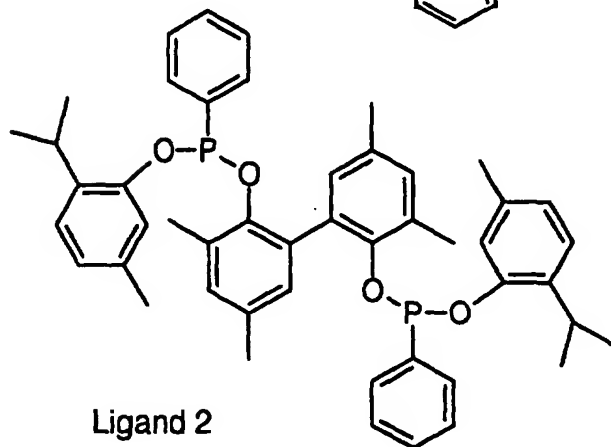
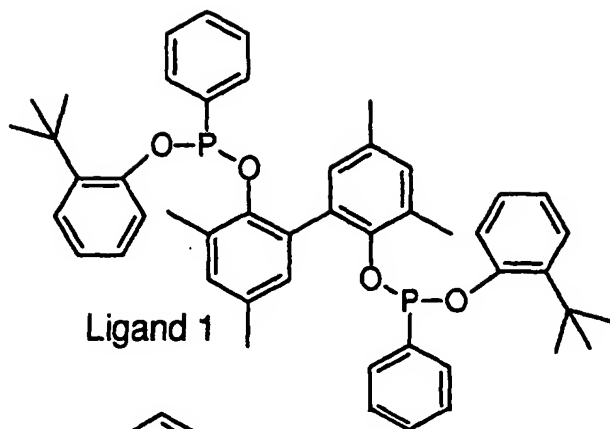
Beispiele

[0062] Die Ausbeuten wurden gaschromatographisch bestimmt (Säule: 30 m Stabil-Wachs, Temperaturprogramm: 5 Minuten isotherm bei 50°C, danach Aufheizen mit einer Geschwindigkeit von 5°C/min auf 240°C, Gaschromatographie: Hewlett Packard HP 5890).

[0063] Sämtliche Beispiele wurden unter einer Schutzatmosphäre aus Argon durchgeführt.

[0064] Die Abkürzung Nickel(0)-(m/p-Tolylphosphit) steht für eine Mischung enthaltend 2,35 Gew.-% Ni(0), 19 Gew.-% 3-Pentennitril und 78,65 Gew.-% m/p-Tolylphosphit mit einem m : p-Verhältnis von 2 : 1.

[0065] Als Chelatliganden wurden eingesetzt:



[0066] $\text{Ni}(\text{COD})_2$ steht für $\text{Ni}(0)$ -bis-(1,4-cyclooctadien), 2M3BN für 2-Methyl-3-butennitril, t2M2BN für trans-2-Methyl-2-butennitril, c2M2BN für cis-2-Methyl-2-butennitril, t2PN für trans-2-Pentennitril, 4PN für 4-Pentennitril, t3PN für trans-3-Pentennitril, c3PN für cis-3-Pentennitril, MGN für Methylglutaronitril, BD für 1,3-Butadien, HCN für Blausäure, ADN für Adipodinitril und THF für Tetrahydrofuran.

Beispiele 1-3

Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril

Beispiel 1 (Vergleich) (0,5 mmol $\text{Ni}(0)$)

[0067] 1 Äq.-Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) wurde mit 465 Äq. 2M3BN versetzt und auf 115°C erwärmt. Nach 90 Min. und nach 180 Min. wurden GC-Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und GC-Chromatographisch (GC-Flächenprozent) untersucht. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	2M3BN	t2M2BN	c2M2BN	t2PN	4PN	c, t-3PN	3PN/2M3BN
90 Min	84,5	1,3	0,3			13,0	0,15
180 Min	72,4	1,5	0,5			24,4	0,34

Beispiel 2 (erfindungsgemäß) (0,51 mmol $\text{Ni}(0)$)

[0068] 1 Äq.- $\text{Ni}(\text{COD})_2$ wurde mit 3 Äq. Ligand 1 und 465 Äq. 2M3BN versetzt, 1 h bei 25°C gerührt und dann auf 115°C erwärmt. Nach 90 Min. und nach 180 Min. wurden GC-Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und GC-Chromatographisch (GC-Flächenprozent) untersucht. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	2M3BN	t2M2BN	c2M2BN	t2PN	4PN	t3PN	c3PN	3PN/ 2M3BN
90 Min	52,54	0,05	0,13	0	0,02	42,14	2,13	0,84
180 Min	11,92	0,08	0,25	0	0,13	81,05	3,18	7,07

Beispiel 3 (erfindungsgemäß) (0,44 mmol Ni(0))

[0069] 1 Äq.-Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) wurde mit 3 Äq. Ligand 1 und 465 Äq. 2M3BN versetzt, 12 h bei 25°C gerührt und dann auf 115°C erwärmt. Nach 90 Min. und nach 180 Min. werden GC-Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und GC-Chromatographisch (GC-Flächenprozent) untersucht. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	2M3BN	t2M2BN	c2M2BN	t2PN	4PN	t3PN	c3PN	3PN/2M 3BN
90 Min	56,99	0,16	0,27	0,01	0,03	37,39	2,58	0,71
180 Min	28,35	0,31	0,48	0,03	0,11	65,22	2,7	2,40

Beispiele 4–8

Hydrocyanierung von 3-Pentennitril zu Adipodinitril

Beispiel 4 (Vergleich) (0,6 mmol Ni(0))

[0070] 1 Äq.-Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) wurde mit 365 Äq. 3PN versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden dann 94 Äq. HCN/h · Ni eingegast. Nach 30 Min., 60 Min. und 150 Min. wurden GC-Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und GC-Chromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) untersucht. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	3,35	10,75	76,2
60 Min	6,87	26,39	79,3
150 Min	7,11	27,82	79,6

Beispiel 5 (Vergleich) (0,55 mmol Ni(0))

[0071] 1 Äq.-Ni(COD)₂ wurde mit 3 Äq. Ligand 2 und 365 Äq. 3PN versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden dann 142 Äq. HCN/h · Ni eingegast. Nach 30 Min. und nach 60 Min. wurden GC-Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und GC-Chromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) untersucht. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	1,80	18,91	91,3
60 Min	2,51	32,57	92,9

[0072] Die Menge gebildetes 2PN betrug nach 60 Minuten 2,80%.

Beispiel 6 (Vergleich) (0,49 mmol Ni(0))

[0073] 1 Äq.-Ni(COD)₂ wurde mit 1,2 Äq. Ligand 2,4 Äq. m-/p-Tolylphosphit (m : p-Verhältnis 2 : 1) und 365 Äq. 3PN versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden dann 125 Äq. HCN/h · Ni eingegast. Nach 45 Min. und 60 Min. wurden GC-Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und GC-Chromatographisch (GC-Gewichtsprozent,

interner Standard: Ethylbenzol) untersucht. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
45 Min	1,85	21,51	92,1
60 Min	2,29	27,58	92,3

[0074] Die Menge gebildetes 2PN betrug nach 60 Minuten 2,41%.

Beispiel 7 (erfindungsgemäß) (0,63 mmol Ni(0))

[0075] 1 Äq.-Ni(COD)₂ wurde mit 3 Äq. Ligand 1 und 365 Äq. 3PN versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden dann 125 Äq. HCN/h · Ni eingegast. Nach 30 Min. und nach 60 Min. wurden GC-Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und GC-Chromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) untersucht. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	1,28	17,11	93,1
60 Min	2,29	37,90	94,3

[0076] Die Menge gebildetes 2PN betrug nach 60 Minuten 1,69%.

Beispiel 8 (erfindungsgemäß) (0,58 mmol Ni (0))

[0077] 1 Äq.-Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) wurde mit 3 Äq. Ligand 1 und 365 Äq. 3PN versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden dann 113 Äq. HCN/h · Ni eingegast. Nach 30 Min. und 60 Min. wurden GC-Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und GC-Chromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) untersucht. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	1,1	17,52	94,1
60 Min	2,26	34,15	93,8

[0078] Die Menge gebildetes 2PN betrug nach 60 Minuten 1,49%.

Beispiele 9–13

Hydrocyanierung von Butadien zu 3-Pentennitril

Beispiel 9 (Vergleich) (1 mmol Ni(0))

[0079] 1 Äq.-Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) wurde mit 500 Äq. BD und 420 Äq. HCN in THF versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C erwärmt. Mit einem Innenthermometer wurde der Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) ermittelt und nach 180 Min GC-Chromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) der HCN-Umsatz zu 2M3BN und 3PN bestimmt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	Innentemperatur
30 Min	80,3
50 Min	80,5
60 Min	80,4
180 Min	80,3

[0080] Es tritt praktisch keine Temperaturerhöhung auf. Dies bedeutet, daß der Katalysator nicht sehr aktiv ist.

[0081] Der HCN-Umsatz zu 2M3BN/3PN betrug 9,8%. Das Verhältnis 2M3BN/3PN betrug 1/3,4.

Beispiel 10 (Vergleich) (1 mmol Ni(0))

[0082] 1 Äq.-Ni(COD)₂ wurde mit 3 Äq. Ligand 2 in THF 20 Min. gerührt. Diese Lösung wurde mit 557 Äq. BD und 433 Äq. HCN in THF versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C erwärmt. Mit einem Innenthermometer wurde der Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) ermittelt und nach 180 Min GC-Chroma-

tographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) der HCN-Umsatz zu 2M3BN und 3PN bestimmt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	Innentemperatur
15 Min	82,2
30 Min	82,1
120 Min	81,1

- [0083] Es tritt praktisch keine Temperaturerhöhung auf. Dies bedeutet, daß der Katalysator nicht sehr aktiv ist.
[0084] Der HCN-Umsatz zu 2M3BN/3PN betrug 97,5%. Das Verhältnis 2M3BN/3PN betrug 1,5/1.

Beispiel 11 (Vergleich) (1 mmol Ni(0))

- [0085] 1 Äq.-Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) wurde mit 1,2 Äq. Ligand 2 in THF 12 h gerührt. Diese Lösung wurde mit 480 Äq. BD und 400 Äq. HCN in THF versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C erwärmt. Mit einem Innenthermometer wurde der Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) ermittelt und nach 180 Min. GC-Chromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) der HCN-Umsatz zu 2M3BN und 3PN bestimmt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	Innentemperatur
30 Min	83,6
60 Min	84,5
120 Min	84,4
180 Min	80,5

- [0086] Der HCN-Umsatz zu 2M3BN/3PN betrug > 99%. Das Verhältnis 2M3BN/3PN betrug 1,35/1.

Beispiel 12 (erfindungsgemäß) (1 mmol Ni(0))

- [0087] 1 Äq.-Ni(COD)₂ wurde mit 3 Äq. Ligand 1 in THF 20 Min. gerührt. Diese Lösung wurde mit 480 Äq. BD und 400 Äq. HCN in THF versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C erwärmt. Mit einem Innenthermometer wurde der Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) ermittelt und nach 180 Min GC-Chromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) der HCN-Umsatz zu 2M3BN und 3PN bestimmt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	Innentemperatur
5 Min	84,8
10 Min	86,7
20 Min	88,0
90 Min	81,2

- [0088] Der HCN-Umsatz zu 2M3BN/3PN betrug > 98%. Das Verhältnis 2M3BN/3PN betrug 1,34/1.

Beispiel 13 (erfindungsgemäß) (1 mmol Ni(0))

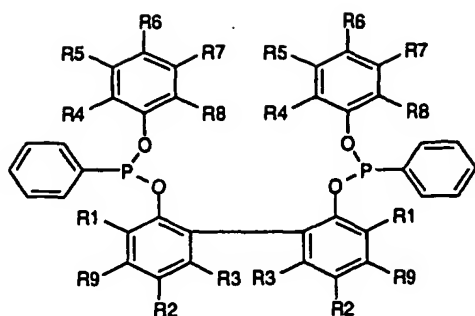
- [0089] 1 Äq.-Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) wurde mit 1,2 Äq. Ligand 1 in THF 12 h gerührt. Diese Lösung wurde mit 480 Äq. BD und 400 Äq. HCN in THF versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C erwärmt.

Zeit	Innentemperatur
5 Min	84,4
10 Min	87,3
20 Min	88,7
90 Min	81,2

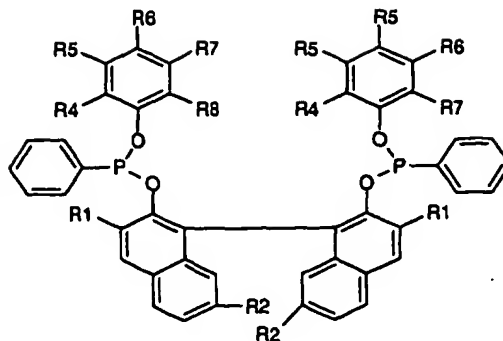
- [0090] Der HCN-Umsatz zu 2M3BN/3PN betrug > 95%. Das Verhältnis 2M3BN/3PN betrug 1,3/1.

Patentansprüche

1. Phosphonit I der Formel 1 oder 2



Formel 1



Formel 2

mit

R1, R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, mit der Maßgabe, daß nicht R1 und R2 gleichzeitig H sind, R3 H oder Methyl,

R4 t-Butyl,

R5, R6, R7, R8, R9 unabhängig voneinander H oder eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen.

2. Phosphonit I nach Anspruch 1 mit R1, R2 unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, s-Butyl, i-Butyl und t-Butyl, Methoxy.

3. Phosphonit I nach Anspruch 1 mit R1, R2 unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, t-Butyl, Methoxy.

4. Verwendung eines Phosphonits I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 als Ligand in Übergangsmetallkomplexen.

5. Übergangsmetallkomplexe enthaltend als Ligand ein Phosphonit I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3.

6. Übergangsmetallkomplexe nach Anspruch 5, wobei man als Übergangsmetall Nickel einsetzt.

7. Verfahren zur Herstellung von Übergangsmetallkomplexen gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man ein elementares Übergangsmetall oder eine ein Übergangsmetall enthaltende chemische Verbindung mit einem Phosphonit der Formel I umsetzt.

8. Verwendung von Übergangsmetallkomplexen gemäß Anspruch 5 oder 6 als Katalysator.

9. Verwendung nach Anspruch 8 als Katalysator für die Addition von Blausäure an eine olefinische Doppelbindung.

10. Verwendung nach Anspruch 8 als Katalysator für die Isomerisierung organischer Nitrile.

11. Verfahren zur Addition von Blausäure an eine olefinische Doppelbindung in Gegenwart eines Katalysators, wobei man als Katalysator einen Übergangsmetallkomplex gemäß Anspruch 5 oder 6 einsetzt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei man Blausäure an Butadien addiert unter Erhalt einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril.

13. Verfahren zur Isomerisierung organischer Nitrile in Gegenwart eines Katalysators, wobei man als Katalysator einen Übergangsmetallkomplex gemäß Anspruch 5 oder 6 einsetzt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei man 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril isomerisiert.

15. Verfahren nach Anspruch 11, wobei man Blausäure an ein 3-Pentennitril, 4-Pentennitril oder deren Gemische addiert unter Erhalt von Adipodinitril.

- Leerseite -

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 50 286 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 101 50 286.9
㉑ Anmeldetag: 12. 10. 2001
㉒ Offenlegungstag: 17. 4. 2003

㉓ Int. Cl.⁷:
C 07 F 15/04
C 07 F 9/46
C 07 C 253/10
C 07 C 253/30
C 07 C 255/06
C 07 C 255/04
B 01 J 31/12

DE 101 50 286 A 1

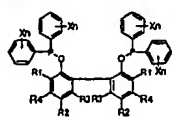
㉔ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:
Bartsch, Michael, Dr., 67433 Neustadt, DE;
Baumann, Robert, Dr., 68161 Mannheim, DE;
Kunsmann-Keitel, Dagmar Pasca, Dr., 67117
Limburgerhof, DE; Haderlein, Gerd, Dr., 64283
Darmstadt, DE; Jungkamp, Tim, Dr., 69221
Dossenheim, DE; Altmayer, Marco, Dr.rer.nat.,
68199 Mannheim, DE; Siegel, Wolfgang, Dr., 67117
Limburgerhof, DE; Molnar, Ferenc, Dr., 67346
Speyer, DE

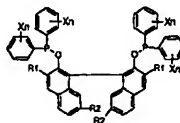
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ㉖ Phosphinite
㉗ Phosphinit I der Formel 1 oder 2 oder 3

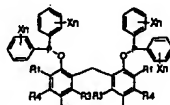
Formel 1



Formel 2



Formel 3



mit
R1, R2, R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Gruppen R1, R2, R4 ungleich H ist,
R3 H oder Methyl
X F, Cl oder CF₃
n 0, 1 oder 2
und deren Gemische.

DE 101 50 286 A 1



[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Phosphinite, insbesondere Chelatphosphonite, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Ligand in Übergangsmetallkomplexen, neue Übergangsmetallkomplexe, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Katalysator und Verfahren in Gegenwart solcher Übergangsmetallkomplexe als Katalysator.

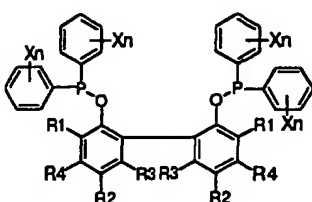
[0002] Chelatphosphinite, Nickel-Komplexe mit solchen Phosphiniten als Liganden und die Verwendung solcher Komplexe als Katalysator sind bekannt.

[0003] US-Patent Nr. 5,693,843 und 5,523,453 beschreiben ein Verfahren zur Hydrocyanierung von ungesättigten organischen Verbindungen und die Isomerisierung von Nitrilen in Anwesenheit von Nickel(0)-Komplexen mit Chelatphosphiniten als Ligand.

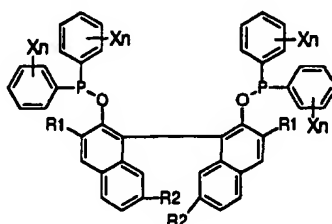
[0004] Wünschenswert ist eine Verbesserung der Stabilität der Chelatphosphinit-Liganden zur Erhöhung der Standzeit des Katalysators. Weiterhin ist eine Verbesserung der Selektivität des Katalysators, beispielsweise bei der Hydrocyanierung von Butadien hinsichtlich 3-Pentennitril oder bei der Hydrocyanierung von 3-Pentennitril hinsichtlich Adipodinitril, und eine Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute wünschenswert.

[0005] Es war daher die technische Aufgabe gestellt, als Chelatphosphinit geeignete Phosphinite bereitzustellen, die die Hydrocyanierung von ungesättigten organischen Verbindungen bei hoher Stabilität, hoher Reaktivität und hoher Selektivität des Katalysators auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht. Demgemäß wurden Phosphinite I der Formel 1 oder 2 oder 3

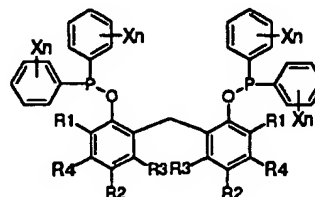
Formel 1



Formel 2



Formel 3



mit

R1, R2, R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Gruppen R1, R2, R4 ungleich H ist,

R3 H oder Methyl

X F, Cl oder CF₃

n 0, 1 oder 2

und deren Gemische,

sowie Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Ligand in Übergangsmetallkomplexen, neue Übergangsmetallkomplexe. Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Katalysator und Verfahren in Gegenwart solcher Übergangsmetallkomplexe als Katalysator gefunden.

[0006] Erfindungsgemäß sind die Reste R1, R2, R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Gruppen R1, R2, R4 ungleich H ist.

[0007] Steht R1 für Wasserstoff, so können R2 Wasserstoff und R4 eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sein oder R2 eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und R4 Wasserstoff sein oder R2 und R4 unabhängig voneinander eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sein.

[0008] Steht R1 für eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, so können R2 und R4 Wasserstoff sein oder R2 unabhängig von R1 eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und R4 Wasserstoff sein oder R2 Wasserstoff und R4 unabhängig von R1 eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sein oder R2 und R4 unabhängig voneinander und unabhängig von R1 eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sein.

[0009] Als Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen kommt vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorteilhaft ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, s-Butyl, i-Butyl und t-Butyl, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl und t-Butyl, in Betracht.

[0010] Als Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen kommt vorzugsweise eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorteilhaft ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, s-Butoxy, i-Butoxy und t-Butoxy, insbesondere Methoxy, in Betracht.

[0011] Erfindungsgemäß stellt R3 H oder eine Methylgruppe dar.

[0012] Erfindungsgemäß können die mit einem Phosphoratom verbundenen Phenylgruppen unsubstituiert sein oder pro Phenylgruppe unabhängig voneinander 1 oder 2 Substituenten X tragen, so daß sich für n die Werte 0, 1 oder 2 ergeben.

[0013] Die beiden mit einem Phosphoratom verbundenen Phenylgruppen können dabei gleich oder unterschiedlich substituiert sein, wobei sich im Falle einer unterschiedlichen Substitution die Unterschiede sowohl auf die Zahl der Sub-

stituenten, wie auch auf die Art der Substituenten bezieht. Im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen die Formeln 1, 2 und 3 sowohl eine gleiche, wie auch eine unterschiedliche Substitution der mit einem Phosphoratom verbundenen Phenylgruppen.

[0014] Erfindungsgemäß ist X gleich F, Cl oder CF₃, vorzugsweise F oder CF₃.

[0015] Im Fall von n gleich 2 können die beiden Reste X1 und X2 unabhängig voneinander F, Cl oder CF₃ darstellen, also F und F, F und Cl, F und CF₃, Cl und Cl, Cl und CF₃, CF₃ und CF₃, vorzugsweise F und F, CF₃ und CF₃.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform kommt im Fall von n gleich 1 und X gleich F eine Substitution in m-Stellung zu dem mit dem Phenylring verbundenen Phosphoratom in einem mit einem Phosphoratom verbundenen Phenylring in Betracht.

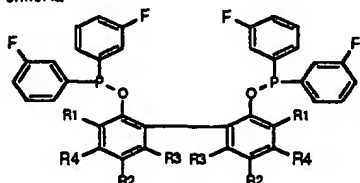
[0017] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt im Fall von n gleich 1 und X gleich CF₃ eine Substitution in p-Stellung zu dem mit dem Phenylring verbundenen Phosphoratom in einem mit einem Phosphoratom verbundenen Phenylring in Betracht.

[0018] In einer bevorzugten Ausführungsform kommt im Fall von n gleich 2 und X1 und X2 gleich F eine Substitution in den beiden m-Stellungen zu dem mit dem Phenylring verbundenen Phosphoratom in einem mit einem Phosphoratom verbundenen Phenylring in Betracht.

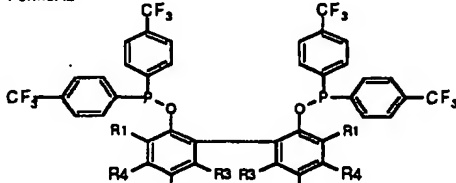
[0019] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt im Fall von n gleich 2 und X gleich CF₃ eine Substitution in den beiden m-Stellungen zu dem mit dem Phenylring verbundenen Phosphoratom in einem mit einem Phosphoratom verbundenen Phenylring in Betracht.

[0020] Besonders bevorzugte Phosphinite sind solche der nachfolgenden Formeln Ia-Ij mit den in Tabelle 1 bezeichneten Bedeutungen der Gruppen R1, R2, R3 und R4.

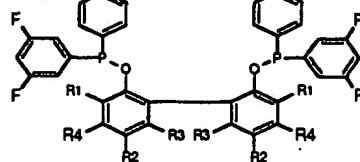
Formel Ia



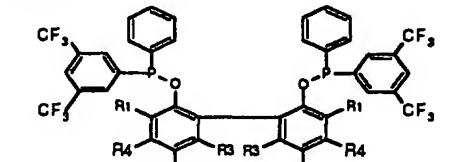
Formel Ib



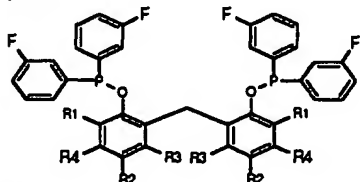
Formel Ic



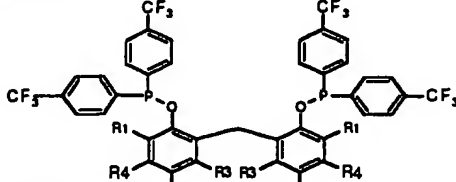
Formel Id



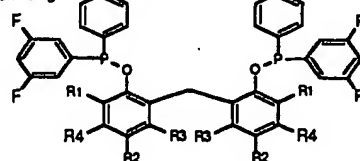
Formel Ie



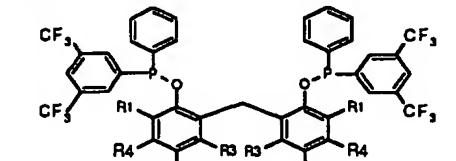
Formel If



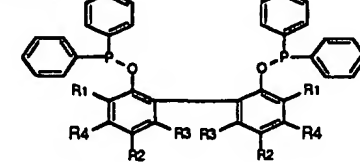
Formel Ig



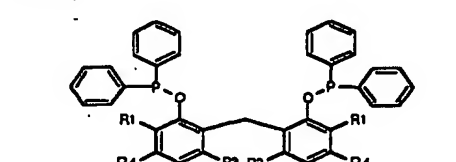
Formel Ih



Formel Ij



Formel Ij



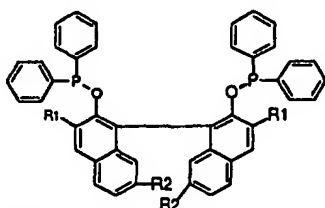
[0021] In diesen Formeln haben die Reste R1, R2, R3 und R4 folgenden Bedeutungen:

Tabelle 1

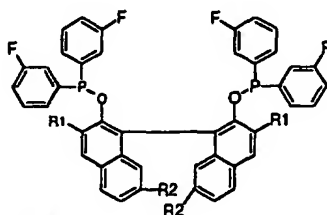
Formel	R1	R2	R3	R4
Ia1, Ib1, Ic1, Id1, Ie1, If1, Ig1, Ih1, Ii1, Ij1	Me	Me	H	H
Ia2, Ib2, Ic2, Id2, Ie2, If2, Ig2, Ih2, Ii2, Ij2	Et	Et	H	H
Ia3, Ib3, Ic3, Id3, Ie3, If3, Ig3, Ih3, Ii3, Ij3	n-Pr	n-Pr	H	H
Ia4, Ib4, Ic4, Id4, Ie4, If4, Ig4, Ih4, Ii4, Ij4	t-Bu	t-Bu	H	H
Ia5, Ib5, Ic5, Id5, Ie5, If5, Ig5, Ih5, Ii5, Ij5	Et	Me	H	H
Ia6, Ib6, Ic6, Id6, Ie6, If6, Ig6, Ih6, Ii6, Ij6	n-Pr	Me	H	H
Ia7, Ib7, Ic7, Id7, Ie7, If7, Ig7, Ih7, Ii7, Ij7	t-Bu	Me	H	H
Ia8, Ib8, Ic8, Id8, Ie8, If8, Ig8, Ih8, Ii8, Ij8	Me	Me	H	Me
Ia9, Ib9, Ic9, Id9, Ie9, If9, Ig9, Ih9, Ii9, Ij9	t-Bu	Me	Me	H

[0022] Weiterhin besonders bevorzugte Phosphinite sind solche der nachfolgenden Formeln Ik–Io mit den in Tabelle 2 bezeichneten Bedeutungen der Gruppen R1 und R2.

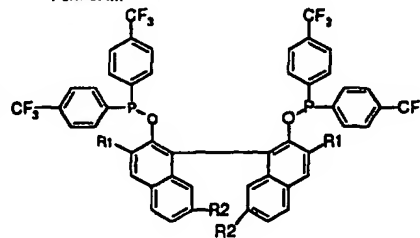
Formel Ik



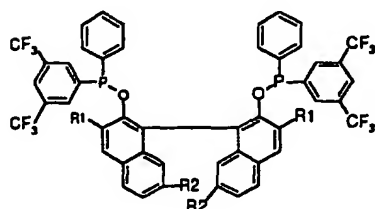
Formel Il



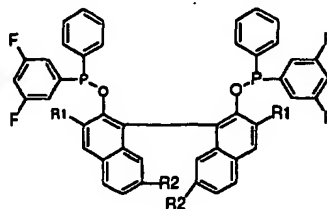
Formel Im



Formel In



Formel Io



[0023] In diesen Formeln haben die Reste R1 und R2 folgenden Bedeutungen:

Tabelle 2

Formel	R1	R2
Ik1, Il1, Im1, In1, Io1	Me	H
Ik1, Il1, Im1, In1, Io1	Me	OMe

[0024] In Tabelle 1 und 2 haben die Abkürzungen folgende Bedeutungen:

H: Wasserstoff

Me: Methyl

Et: Ethyl

n-Pr: n-Propyl

t-Bu: t-Butyl

OMe: Methoxy

[0025] Zur Herstellung von Phosphinit I kann entsprechend dem in den US-Patenten Nr. 5,523,453 und 5,693,843 be-

schriebenen Herstellverfahren für die dort beschriebenen Phosphinitliganden beispielsweise durch Umsetzung eines gegebenenfalls substituierten (Xn-Phenyl)(Xn-Phenyl)phosphinchlorids mit einem die Gruppen R1, R2, R3 und R4 tragenden Diol erfolgen.

[0026] Die Darstellung gelingt effizient und ökonomisch aus leicht zugänglichen Edukten.

[0027] Die als Ausgangsverbindung eingesetzten Diphenylphosphinchloride und deren Herstellung ist an sich bekannt, beispielsweise aus: H. Schindlbauer, Monatshefte Chemie, Band 96, 1965, Seite 1936–1942. Das dort beschriebene Verfahren zur Herstellung von 4-Fluorphenyldichlorphosphin kann analog zur Herstellung der (Xn-Phenyl)(Xn-Phenyl)phosphinchloride angewandt werden. Die zur Herstellung der jeweiligen Phenyl(Xn-Phenyl)phosphinchloride optimalen Parameter können dabei leicht durch wenige einfache Vorversuche ermittelt werden.

[0028] Die Phosphinite I können als Liganden in Übergangsmetallkomplexen eingesetzt werden.

[0029] Als Übergangsmetalle kommen dabei vorteilhaft die Metalle der 1. bis 2. und 6. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, vorzugsweise der 8. Nebengruppe des Periodensystems, besonders bevorzugt Eisen, Kobalt und Nickel, insbesondere Nickel in Betracht.

[0030] Setzt man Nickel ein, so kann dieses in verschiedenen Wertigkeiten, wie 0, +1, +2, +3, vorliegen. Bevorzugt ist hierbei Nickel(0) und Nickel(+2), insbesondere Nickel(0).

[0031] Zur Herstellung der Übergangsmetallkomplexe kann man eine ein Übergangsmetall enthaltende chemische Verbindung oder vorzugsweise ein Übergangsmetall mit einem Phosphinit I um, wobei als Phosphinit I ein einzelnes Phosphinit I oder ein Gemisch mehrerer Phosphinite I eingesetzt werden kann.

[0032] Das Übergangsmetall kann vor der Umsetzung aus geeigneten chemischen Verbindungen, beispielsweise durch Reduktion mit unedlen Metallen wie Zink, aus Salzen, wie Chloriden, erhalten werden.

[0033] Setzt man zur Herstellung der Übergangsmetallkomplexe eine ein Übergangsmetall enthaltende Verbindung ein, so kommen hierzu vorteilhaft Salze, wie Chloride, Bromide, Acetylacetonate, Sulfate, Nitrate, beispielsweise Nickel(2)-Chlorid, oder Ni(0)-Komplexverbindungen, wie Bis(1,5-cyclooctadien)Ni(0), in Betracht.

[0034] Nach der Umsetzung der ein Übergangsmetall enthaltenden Verbindung oder des Übergangsmetalls mit einem Phosphinit I kann die Wertigkeit des Übergangsmetalls in dem Komplex mit geeigneten Oxidations- oder Reduktionsmitteln, beispielsweise unedlen Metallen, wie Zink, oder Wasserstoff in chemisch gebundener Form, wie Natriumborhydrid, oder in molekularer Form, oder elektrochemisch verändert werden.

[0035] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommt die Umsetzung einer Komplexverbindung von Ni(0) mit organischen Monophosphin-, Monophosphinit-, Monophosphonit- oder Monophosphit-Liganden mit einem Phosphinit I in Betracht entsprechend dem in der deutschen Anmeldung 101 36 488.1 beschriebenen Verfahren.

[0036] In den Übergangsmetallkomplexen kann das molare Verhältnis von Übergangsmetall zu Phosphinit I im Bereich zwischen 1 und 6, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2, 3 oder 4 betragen.

[0037] Die Übergangsmetallkomplexe können frei von anderen Liganden als den Phosphiniten I sein.

[0038] Die Übergangsmetallkomplexe können neben den Phosphiniten I weitere Liganden enthalten, beispielsweise Nitrile, wie Acetonitril, Adipodinitril, 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-3-butennitril, Olefine, wie Butadien, oder Phosphor-Verbindungen, wie organische Monophosphine, Monophosphinite, Monophosphonite oder Monophosphite.

[0039] Die Herstellung solcher Übergangsmetallkomplexe kann grundsätzlich in einer solchen Weise erfolgen, wie sie in der Literatur, beispielsweise in DE-OS-22 37 703, US-A-3,850,973, US-A-3,766,237 oder US-A-3,903,120, zur Herstellung von Übergangsmetallkomplexen, die Trio-tolyl-phosphit, Tri-m-tolyl-phosphit oder Trip-tolyl-phosphit enthalten, beschrieben ist, indem man diese Phosphite durch die erfindungsgemäßen Phosphinite I teilweise oder vollständig ersetzt.

[0040] Die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe können als Katalysator, insbesondere als Homogenkatalysator eingesetzt werden.

[0041] Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung der erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe als Katalysator bei der Addition von Blausäure an olefinische Doppelbindungen, insbesondere solche, die in Konjugation zu einer weiteren olefinischen Doppelbindung stehen, beispielsweise von Butadien unter Erhalt einer Mischung enthaltend 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril, erwiesen. Gleichermäßen vorteilhaft ist auch die Verwendung als Katalysator bei der Addition von Blausäure an olefinische Doppelbindungen, die nicht in Verbindung mit einer weiteren olefinischen Doppelbindung stehen, beispielsweise von 3-Pentennitril oder 4-Pentennitril oder deren Gemische, vorzugsweise 3-Pentennitril, unter Erhalt von Adipodinitril, oder von 3-Pentensäureester oder 4-Pentensäureester oder deren Gemische, vorzugsweise 3-Pentensäureester, unter Erhalt von 5-Cyanovaleriansäureester.

[0042] Ebenso als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung der erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe als Katalysator bei der Isomerisierung organischer Nitrile, insbesondere solcher, bei denen die Nitrilgruppe nicht in Konjugation zu einer olefinischen Doppelbindung steht, beispielsweise von 2-Methyl-3-butennitril unter Erhalt von 3-Pentennitril, erwiesen. Gleichermäßen vorteilhaft ist auch die Verwendung als Katalysator bei der Isomerisierung organischer Nitrile, bei denen die Nitrilgruppe in Konjugation zu einer olefinischen Doppelbindung steht.

[0043] Verfahren zur Addition von Blausäure an eine olefinische Doppelbindung oder zur Isomerisierung von organischen Nitrilen kann grundsätzlich in einer solchen Weise erfolgen, wie sie beispielsweise in WO 99/13983 oder WO 99/64155 beschrieben ist, indem man die dort beschriebenen Phosphonite durch die erfindungsgemäßen Phosphinite I teilweise oder vollständig ersetzt.

[0044] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C₅-Mononitrile mit nicht-konjugierter C=C- und C=N-Bindung durch Hydrocyanierung eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches in Gegenwart eines Katalysators, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Hydrocyanierung in Gegenwart mindestens eines der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Systeme erfolgt.

[0045] Vorzugsweise wird zur Herstellung von monoolefinischen C₅-Mononitrilen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt, das einen 1,3-Butadien-Gehalt von mindestens 10 Vol.-%, bevorzugt mindestens 25 Vol.-%, insbesondere mindestens 40 Vol.-%, aufweist.

[0046] Zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C₅-Mononitrile, die z. B. 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-bu-

tennitril enthalten und die als Zwischenprodukte für die Weiterverarbeitung zur Adipodinitril geeignet sind, kann man reines Butadien oder 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische einsetzen.

[0047] 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische sind in großtechnischem Maßstab erhältlich. So fällt z. B. bei der Aufarbeitung von Erdöl durch Steamcracken von Naphtha ein als C₄-Schnitt bezeichnetes Kohlenwasserstoffgemisch mit einem hohen Gesamtolefinanteil an, wobei etwa 40% auf 1,3-Butadien und der Rest auf Monoolefine und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie Alkane entfällt. Diese Ströme enthalten immer auch geringe Anteile von im allgemeinen bis zu 5% an Alkinen, 1,2-Dienen und Vinylacetylen.

[0048] Reines 1,3-Butadien kann z. B. durch extraktive Destillation aus technisch erhältlichen Kohlenwasserstoffgemischen isoliert werden.

[0049] C₄-Schnitte werden gegebenenfalls von Alkinen, wie z. B. Propin oder Butin, von 1,2-Dienen, wie z. B. Propadien, und von Alkeninen, wie z. B. Vinylacetylen, im wesentlichen befreit. Ansonsten werden unter Umständen Produkte erhalten, bei denen eine C=C-Doppelbindung in Konjugation mit der C=N-Bindung steht. Aus "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Bd. 1, VCH Weinheim, S. 479 ist bekannt, dass das bei der Isomerisierung von 2-Methyl-3-butenitril und 3-Pentennitril entstehende, konjugierte 2-Pentennitril als ein Reaktionsinhibitor für die Zweitaddition von Cyanwasserstoff zu Adipinsäuredinitril wirkt. Es wurde festgestellt, daß die oben genannten, bei der Hydrocyanierung eines nicht vorbehandelten C₄-Schnittes erhaltenen konjugierten Nitrile auch als Katalysatorgifte für den ersten Reaktionsschritt der Adipinsäureherstellung, die Monoaddition von Cyanwasserstoff, wirken.

[0050] Daher entfernt man gegebenenfalls aus dem Kohlenwasserstoffgemisch solche Komponenten teilweise oder vollständig, die bei katalytischer Hydrocyanierung Katalysatorgifte ergeben, insbesondere Alkine, 1,2-Diene und Gemische davon. Zur Entfernung dieser Komponenten wird der C₄-Schnitt vor der Addition von Cyanwasserstoff einer katalytischen Teilhydrierung unterzogen. Diese Teilhydrierung erfolgt in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators, der befähigt ist, Alkine und 1,2-Diene selektiv neben anderen Dienen und Monoolefinen zu hydrieren.

[0051] Geeignete heterogene Katalysatorsysteme umfassen im Allgemeinen eine Übergangsmetallverbindung auf einem inerten Träger. Geeignete anorganische Träger sind die hierfür üblichen Oxide, insbesondere Silicium- und Aluminiumoxide, Alumosilikate, Zeolithe, Carbide, Nitride etc. und deren Mischungen. Bevorzugt werden als Träger Al₂O₃, SiO₂ und deren Mischungen verwendet. Insbesondere handelt es sich bei den verwendeten heterogenen Katalysatoren um die in den US-A-4,587,369; US-A-4,704,492 und US-A-4,493,906 beschriebenen, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Weiterhin geeignete Katalysatorsysteme auf Cu-Basis werden von der Fa. Dow Chemical als KLP-Katalysator vertrieben.

[0052] Die Addition von Cyanwasserstoff an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch, z. B. einen vorbehandelten, teilhydrierten C₄-Schnitt, kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

[0053] Nach einer geeigneten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs kontinuierlich. Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben. Vorzugsweise wird für die kontinuierliche Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Rührkesselskaskade oder ein Rohrreaktor verwendet.

[0054] Gemäß einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch semikontinuierlich.

[0055] Das semikontinuierliche Verfahren umfasst:

a) Befüllen eines Reaktors mit dem Kohlenwasserstoffgemisch, gegebenenfalls einem Teil des Cyanwasserstoffs und einem gegebenenfalls in situ erzeugten, erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysator sowie gegebenenfalls einem Lösungsmittel,

b) Umsetzung des Gemisches bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, wobei bei semikontinuierlicher Fahrweise Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist wird,

c) Vervollständigung des Umsatzes durch Nachreagieren und anschließende Aufarbeitung.

[0056] Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann. Für die obigen Schritte gilt vorzugsweise folgendes zu beachten:

Schritt a)

[0057] Der druckfeste Reaktor wird vor Beginn der Reaktion mit dem teilhydrierten C₄-Schnitt oder Butadien, Cyanwasserstoff einem Hydrocyanierungskatalysator sowie ggf. einem Lösungsmittel befüllt. Geeignete Lösungsmittel sind dabei die zuvor bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren genannten, bevorzugt aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, oder Tetrahydrofuran.

Schritt b)

[0058] Die Umsetzung des Gemisches erfolgt im allgemeinen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck. Dabei liegt die Reaktionstemperatur im allgemeinen in einem Bereich von etwa 0 bis 200°C, bevorzugt etwa 50 bis 150°C. Der Druck liegt im allgemeinen in einem Bereich von etwa 1 bis 200 bar, bevorzugt etwa 1 bis 100 bar, insbesondere 1 bis 50 bar, insbesondere bevorzugt 1 bis 20 bar. Dabei wird während der Reaktion Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist, wobei der Druck im Autoklaven im wesentlichen konstant bleibt. Die Reaktionszeit beträgt etwa 30 Minuten bis 5 Stunden.



[0059] Zur Vervollständigung des Umsatzes kann sich an die Reaktionszeit eine Nachreaktionszeit von 0 Minuten bis etwa 5 Stunden, bevorzugt etwa 1 Stunde bis 3,5 Stunden anschließen, in der kein Cyanwasserstoff mehr in den Autoklaven eingespeist wird. Die Temperatur wird in dieser Zeit im wesentlichen konstant auf der zuvor eingestellten Reaktionstemperatur belassen. Die Aufarbeitung erfolgt nach gängigen Verfahren und umfaßt die Abtrennung des nicht umgesetzten 1,3-Butadiens und des nicht umgesetzten Cyanwasserstoffs, z. B. durch Waschen oder Extrahieren und die destillative Aufarbeitung des übrigen Reaktionsgemisches zur Abtrennung der Wertprodukte und Rückgewinnung des noch aktiven Katalysators.

[0060] Gemäß einer weiteren geeigneten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an das 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemisch diskontinuierlich. Dabei werden im wesentlichen die bei semikontinuierlichen Verfahren beschriebenen Reaktionsbedingungen eingehalten, wobei in Schritt b) kein zusätzlicher Cyanwasserstoff eingespeist, sondern dieser komplett vorgelegt wird.

[0061] Allgemein läßt sich die Herstellung von Adipinsäuredinitril aus einem Butadien-haltigen Gemisch durch Addition von 2 Moläquivalenten Cyanwasserstoff in drei Schritte gliedern:

1. Herstellung von C₅-Monoolefingemischen mit Nitrilfunktion.
2. Isomerisierung des in diesen Gemischen enthaltenen 2-Methyl-3-butenitrils zu 3-Pentennitril und Isomerisierung des so gebildeten und des in den Gemischen bereits aus Schritt 1 enthaltenen 3-Pentennitrils zu verschiedenen n-Pentennitrilen. Dabei soll ein möglichst hoher Anteil an 3-Pentennitril bzw. 4-Pentennitril und ein möglichst geringer Anteil an konjugiertem und gegebenenfalls als Katalysatorgift wirksamen 2-Pentennitril und 2-Methyl-2-butenitril gebildet werden.
3. Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Addition von Cyanwasserstoff an das in Schritt 2 gebildete 3-Pentennitril welches zuvor "in situ" zu 4-Pentennitril isomerisiert wird. Als Nebenprodukte treten dabei z. B. 2-Methylglutarodinitril aus der Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 4-Pentennitril oder der anti-Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 3-Pentennitril und Ethylsuccinodinitril aus der Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 3-Pentennitril auf.

[0062] Vorteilhafterweise eignen sich die erfindungsgemäßen Katalysatoren auf Basis von Phosphinitliganden auch für die Stellungen- und Doppelbindungsisomerisierung in Schritt 2 und/oder die Zweitaddition von Cyanwasserstoff in Schritt 3.

[0063] Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren nicht nur eine hohe Selektivität im Bezug auf die bei der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen erhaltenen Monoadditionsprodukte, sondern sie können bei der Hydrocyanierung auch mit einem Überschuss an Cyanwasserstoff versetzt werden, ohne dass es zu einer merklichen Abscheidung von inaktiven Nickel(II)-Verbindungen, wie z. B. Nickel(II)-Cyanid, kommt. Im Gegensatz zu bekannten Hydrocyanierungskatalysatoren auf Basis nicht-komplexer Phosphin- und Phosphinitliganden eignen sich die Katalysatoren enthaltend ein Phosphonit I somit nicht nur für kontinuierliche Hydrocyanierungsverfahren, bei denen ein Cyanwasserstoffüberschuss im Reaktionsgemisch im allgemeinen wirkungsvoll vermieden werden kann, sondern auch für semikontinuierliche Verfahren und Batch-Verfahren, bei denen im allgemeinen ein starker Cyanwasserstoffüberschuss vorliegt. Somit weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren und die auf ihnen basierenden Verfahren zur Hydrocyanierung im allgemeinen höhere Katalysatorrückführungsdaten und längere Katalysatorstandzeiten auf als bekannte Verfahren. Dies ist neben einer besseren Wirtschaftlichkeit auch unter ökologischen Aspekten vorteilhaft, da das aus dem aktiven Katalysator mit Cyanwasserstoff gebildete Nickelcyanid stark giftig ist und unter hohen Kosten aufgearbeitet oder entsorgt werden muss.

[0064] Neben der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen eignen sich die erfindungsgemäßen Systeme im allgemeinen für alle gängigen Hydrocyanierungsverfahren. Dabei sei insbesondere die Hydrocyanierung von nichtaktivierten Olefinen, z. B. von Styrol und 3-Pentennitril, genannt.

[0065] Die Addition von Blausäure an eine olefinische Doppelbindung in Gegenwart eines erfindungsgemäßen Katalysatorsystems, insbesondere die Addition an Butadien, ein Butadien oder an 3-Pentennitril, 4-Pentennitril oder Gemische solcher Pentennitrile, oder die Isomerisierung organischer Nitrile in Gegenwart eines erfindungsgemäßen Katalysatorsystems, insbesondere die Isomerisierung von 2-Methyl-3-butenitril zu 3-Pentennitril, kann vorteilhaft in Gegenwart von einer oder mehreren Lewis-Säuren als Promotoren durchgeführt werden, die Aktivität, Selektivität oder beides des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems beeinflussen. Als Promotoren kommen anorganische und organische Verbindungen in Betracht, in denen das Kation ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Kupfer, Zink, Bor, Aluminium, Yttrium, Zirkonium, Niob, Molybdän, Cadmium, Rhenium und Zinn. Beispielhaft seien genannt ZnBr₂, ZnI₂, ZnCl₂, ZnSO₄, CuCl₂, CuCl, Cu(O₃SCF₃)₂, CoCl₂, CoI₂, FeI₂, FeCl₃, FeCl₂, FeCl₂(THF)₂, TiCl₄(THF)₂, TiCl₄, TiCl₃, C₆H₅OTf, MnCl₂, SnCl₄, AlCl₃, (C₈H₁₇)AlCl₂, (C₈H₁₇)₂AlCl, (iso-C₄H₉)₂AlCl, Ph₂AlCl, PhAlCl₂, ReCl₅, ZrCl₄, ZrCl₂, NbCl₅, VCl₃, CrCl₂, MoCl₅, YCl₃, CdCl₂, LaCl₃, Er(O₃SCF₃)₃, Yb(O₂CCF₃)₃, SmCl₃, B(C₆H₅)₃, TaCl₅, wie sie allgemein beschrieben sind, wie in US 6,171,996 B1. Geeignete Promotoren sind weiterhin beschrieben in den Patenten US 3,496,217, US 3,496,218 und US 4,774,353. Diese umfassen Metallsalze, wie ZnCl₂, CoI₂ und SnCl₂, und organometallische Verbindungen, wie RAlCl₂, R₃SnO₃SCF₃, und R₃B, wobei R eine Alkylgruppe oder Arylgruppe ist. US-Patent Nr. 4,874,884 beschreibt, wie synergistisch wirksame Kombinationen von Promotoren ausgewählt werden können, um die katalytische Aktivität des Katalysatorsystems zu erhöhen. Bevorzugte Promotoren umfassen CdCl₂, FeCl₂, ZnCl₂, B(C₆H₅)₃ und (C₆H₅)₃SnZ, wobei Z für CF₃SO₃, CH₃C₆H₄SO₃ oder (C₆H₅)₃BCN steht.

[0066] Das molare Verhältnis von Promotor zu Nickel in dem Katalysatorsystem kann zwischen 1 : 16 bis 50 : 1 liegen.

[0067] Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Hydrocyanierung und Isomerisierung kann US 5,981,772 ent-

nommen werden, deren Inhalt hiermit integriert wird, mit der Maßgabe, das anstelle der in dieser Patentschrift genannten Katalysatoren ein erfindungsgemäßes System oder ein Gemisch solcher Systeme eingesetzt wird.

[0068] Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Hydrocyanierung und Isomerisierung kann US 6,127,567 entnommen werden, deren Inhalt hiermit integriert wird, mit der Maßgabe, das anstelle der in dieser Patentschrift genannten Katalysatoren ein erfindungsgemäßes System oder ein Gemisch solcher Systeme eingesetzt wird.

[0069] Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Hydrocyanierung kann US 5,693,843 entnommen werden, deren Inhalt hiermit integriert wird, mit der Maßgabe, das anstelle der in dieser Patentschrift genannten Katalysatoren ein erfindungsgemäßes System oder ein Gemisch solcher Systeme eingesetzt wird.

[0070] Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Hydrocyanierung kann US 5,523,453 entnommen werden, deren Inhalt hiermit integriert wird, mit der Maßgabe, das anstelle der in dieser Patentschrift genannten Katalysatoren ein erfindungsgemäßes System oder ein Gemisch solcher Systeme eingesetzt wird.

[0071] Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

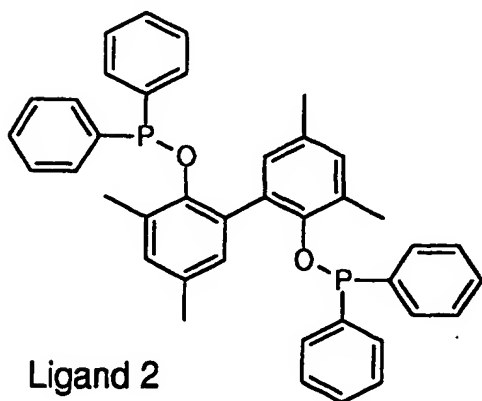
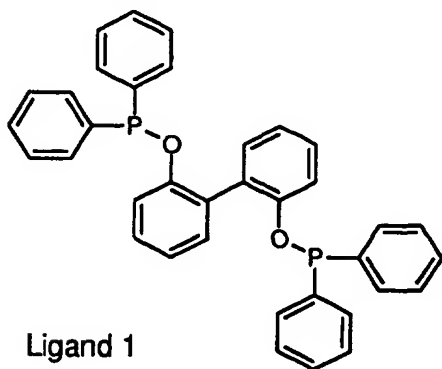
Beispiele

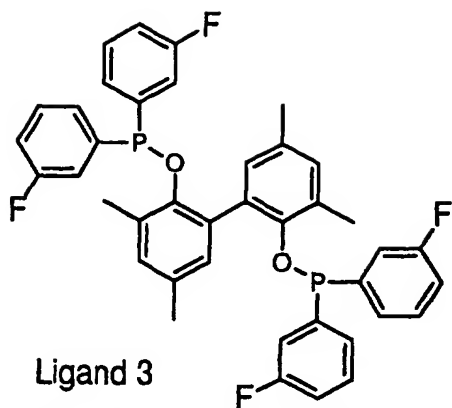
[0072] Die Ausbeuten wurden gaschromatographisch bestimmt (Säule: 30 m Stabil-Wachs, Temperaturprogramm: 5 Minuten isotherm bei 50°C, danach Aufheizen mit einer Geschwindigkeit von 5°C/min auf 240°C, Gaschromatographie: Hewlett Packard HP 5890).

[0073] Sämtliche Beispiele wurden unter einer Schutzatmosphäre aus Argon durchgeführt.

[0074] Die Abkürzung Nickel(0)-(m/p-Tolylphosphit) steht für eine Mischung enthaltend 2,35 Gew.-% Ni(0), 19 Gew.-% 3-Pentennitril und 78,65 Gew.-% m/p-Tolylphosphit mit einem m : p-Verhältnis von 2 : 1.

[0075] Als Chelatliganden wurden eingesetzt:





[0076] $\text{Ni}(\text{COD})_2$ steht für $\text{Ni}(0)$ -bis-(1,4-cyclooctadien), 2M3BN für 2-Methyl-3-butennitril, t2M2BN für trans-2-Methyl-2-butennitril, c2M2BN für cis-2-Methyl-2-butennitril, t2PN für trans-2-Pentennitril, 4PN für 4-Pentennitril, t3PN für trans-3-Pentennitril, c3PN für cis-3-Pentennitril, MGN für Methylglutaronitril, 3PN für die Summe aus t3PN und c3PN, BD für 1,3-Butadien, HCN für Blausäure, ADN für Adipodinitril und THF für Tetrahydrofuran.

Beispiele 1–5

Hydrocyanierung von Butadien zu 3-Pentennitril

Beispiel 1 (Vergleich) (1 mmol $\text{Ni}(0)$)

[0077] 1 Äq.- $\text{Ni}(\text{COD})_2$ wurde mit 3 Äq Ligand 1 in THF 20 Minuten gerührt. Diese Lösung wurde mit 480 Äq. BD und 400 Äq HCN in THF versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C erwärmt. Mit einem Innenthermometer wurde der Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) ermittelt und nach 180 Min GC-Chromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) der HCN-Umsatz zu 2M3BN und 3PN bestimmt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	Innentemperatur
5 Min	85
10 Min	89
15 Min	92,5
20 Min	90,3
30 Min	86,1
60 Min	82
120 Min	81

[0078] Der HCN-Umsatz zu 2M3BN/3PN betrug 88,0%. Das Verhältnis 2M3BN/3PN betrug 3/1.

Beispiel 2 (Vergleich) (1 mmol $\text{Ni}(0)$)

[0079] 1 Äq.-Nickel(0)-(m/p-Tolylphosphit) wurde mit 1, 2 Äq Ligand 1 in THF 12 Stunden gerührt. Diese Lösung wurde mit 462 Äq. BD und 390 Äq HCN in THF versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C erwärmt. Mit einem Innenthermometer wurde der Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) ermittelt und nach 180 Min GC-Chromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) der HCN-Umsatz zu 2M3BN und 3PN bestimmt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	Innentemperatur
30 Min	91
40 Min	122
50 Min	84
60 Min	80,2
120 Min	80,2

[0080] Der HCN-Umsatz zu 2M3BN/3PN betrug über 99%. Das Verhältnis 2M3BN/3PN betrug 2,5/1.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß) (1 mmol $\text{Ni}(0)$)

[0081] 1 Äq.- $\text{Ni}(\text{COD})_2$ wurde mit 3 Äq Ligand 2 in THF 20 Minuten gerührt. Diese Lösung wurde mit 480 Äq. BD und 400 Äq HCN in THF versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C erwärmt. Mit einem Innenthermometer wurde der Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) ermittelt und nach 180 Min GC-

Chromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) der HCN-Umsatz zu 2M3BN und 3PN bestimmt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	Innentemperatur
2 Min	87
4 Min	101
5 Min	120
6 Min	141
10 Min	101
20 Min	83
60 Min	80
120 Min	80

[0082] Der HCN-Umsatz zu 2M3BN/3PN betrug 98%. Das Verhältnis 2M3BN/3PN betrug 2/1.

Beispiel 4

(erfindungsgemäß) (0,52 mmol Ni(0))

[0083] 1 Äq.-Nickel(0)-(m/p-Tolylphosphit) wurde mit 1, 2 Äq Ligand 2 in THF 12 Stunden gerührt. Diese Lösung wurde mit 534 Äq. BD und 432 Äq HCN in THF versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C erwärmt. Mit einem Innenthermometer wurde der Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) ermittelt und nach 180 Min GC-Chromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) der HCN-Umsatz zu 2M3BN und 3PN bestimmt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	Innentemperatur
5 Min	91
8 Min	130
15 Min	89
30 Min	81
120 Min	80

[0084] Der HCN-Umsatz zu 2M3BN/3PN betrug 92%. Das Verhältnis 2M3BN/3PN betrug 2,7/1.

Beispiel 5

(Vergleich) (1 mmol Ni(0))

[0085] 1 Äq.-Nickel(0)-(m/p-Tolylphosphit) wurde mit 500 Äq. BD und 420 Äq HCN in THF versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C erwärmt. Mit einem Innenthermometer wurde der Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) ermittelt und nach 180 Min GC-Chromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) der HCN-Umsatz zu 2M3BN und 3PN bestimmt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	Innentemperatur
30 Min	80,3
50 Min	80,5
60 Min	80,4
180 Min	80,3

[0086] Der HCN-Umsatz zu 2M3BN/3PN betrug 9,8%. Das Verhältnis 2M3BN/3PN betrug 1/3,4.

Beispiele 6–8

Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril

Beispiel 6 (Vergleich) (0,5 mmol Ni(0))

[0087] 1 Äq.-Nickel(0)-(m/p-Tolylphosphit) wurde mit 465 Äq. 2M3BN versetzt und auf 115°C erwärmt. Nach 90 Min. und nach 180 Min. wurden GC-Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und GC-Chromatographisch (GC-Flächenprozent) untersucht. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	2M3BN	t2M2BN	c2M2BN	t2PN	4PN	t3PN	c3PN	3PN/2M 3BN
90 Min	84,5	1,3	0,3	0		13,0		0,15
180 Min	72,4	1,5	0,5	0		24,4		0,34

[0088] 1 Äq.-Ni(COD)₂ wurde mit 3 Äq Ligand 1 und 465 Äq. 2M3BN versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 115°C erwärmt. Nach 90 Min. und nach 180 Min. wurden GC-Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und GC-Chromatographisch (GC-Flächenprozent) untersucht. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	2M3BN	t2M2BN	c2M2BN	t2PN	4PN	t3PN	c3PN	3PN/2 M3BN
90 Min	70,55	2,37	3,27	0	0,15	18,43	1,48	0,28
180 Min	65,07	2,99	5,88	0	0,19	20,40	1,56	0,34

Beispiel 8 (erfindungsgemäß) (0,33 mmol Ni(0))

[0089] 1 Äq.-Ni(COD)₂ wurde mit 3 Äq Ligand 2 und 465 Äq. 2M3BN versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 115°C erwärmt. Nach 90 Min. und nach 180 Min. wurden GC-Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und GC-Chromatographisch (GC-Flächenprozent) untersucht. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	2M3BN	t2M2BN	c2M2BN	T2PN	4PN	t3PN	c3PN	3PN/2M 3BN
90 Min	3,80	1,23	4,88	0	1,70	76,26	5,79	22,02
180 Min	3,28	1,33	6,36	0	2,28	75,72	6,76	24,87

Beispiele 9-12

Hydrocyanierung von 3-Pentennitril zu Adipodinitril

Beispiel 9 (0,6 mmol Ni(0))

[0090] 1 Äq.-Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) wurde mit 365 Äq. 3PN versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden dann 94 Äq. HCN/h · Ni eingegast. Nach 30 Min. und 60 Min. wurden GC-Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und GC-Chromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) untersucht. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	3,35	10,75	76,2
60 Min	6,87	26,39	79,3

Beispiel 10 (Vergleich) (0,51 mmol Ni(0))

[0091] 1 Äq.-Ni(COD)₂ wurde mit 3 Äq. Ligand 1 und 365 Äq. 3PN versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden dann 130 Äq. HCN/h · Ni eingegast. Nach 30 Min. und nach 60 Min. wurden GC-Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und GC-Chromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) untersucht. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	5,71	16,22	74,0
60 Min	5,26	15,48	74,7

Beispiel 11 (erfindungsgemäß) (0,47 mmol Ni(0))

[0092] 1 Äq.-Ni(COD)₂ wurde mit 3 Äq. Ligand 2 und 365 Äq. 3PN versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden dann 142 Äq. HCN/h · Ni eingegast. Nach 30 Min. und 60 Min. wurden GC-Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und GC-Chromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) untersucht. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	5,41	17,57	77,4
60 Min	5,02	17,28	77,5

Beispiel 12 (erfindungsgemäß) (0,58 mmol Ni(0))

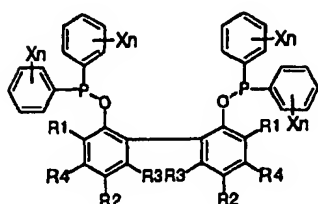
[0093] 1 Äq.-Ni(COD)₂ wurde mit 3 Äq. Ligand 3 und 365 Äq. 3PN versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden dann 105 Äq. HCN/h · Ni eingegast. Nach 30 Min. und nach 60 Min. wurden GC-Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und GC-Chromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) untersucht. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	3,91	15,38	79,7
60 Min	6,25	32,91	84,0

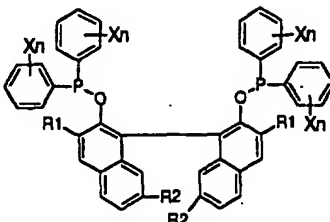
Patentansprüche

1. Phosphinit I der Formel 1 oder 2 oder 3

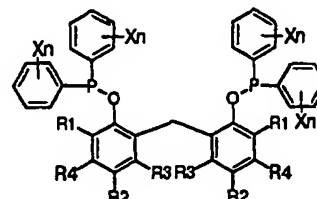
Formel 1



Formel 2



Formel 3



mit

R1, R2, R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Gruppen R1, R2, R4 ungleich H ist,

R3 H oder Methyl

X F, Cl oder CF₃

n 0, 1 oder 2

und deren Gemische.

2. Phosphinit I nach Anspruch 1 mit R1, R2, R4 unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, und t-Butyl.

3. Verwendung eines Phosphinit I gemäß Anspruch 1 oder 2 als Ligand in Übergangsmetallkomplexen.

4. Übergangsmetallkomplexe enthaltend als Ligand ein Phosphinit I gemäß Anspruch 1 oder 2.

5. Übergangsmetallkomplexe nach Anspruch 4, wobei man als Übergangsmetall Nickel einsetzt.

6. Verfahren zur Herstellung von Übergangsmetallkomplexen gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet,

daß man ein elementares Übergangsmetall oder eine ein Übergangsmetall enthaltende chemische Verbindung mit einem Phosphinit der Formel I umsetzt.

7. Verwendung von Übergangsmetallkomplexen gemäß Anspruch 4 oder 5 als Katalysator.

8. Verwendung nach Anspruch 7 als Katalysator für die Addition von Blausäure an eine olefinische Doppelbindung.

5

9. Verwendung nach Anspruch 7 als Katalysator für die Isomerisierung organischer Nitrile.

10. Verfahren zur Addition von Blausäure an eine olefinische Doppelbindung in Gegenwart eines Katalysators, wobei man als Katalysator einen Übergangsmetallkomplex gemäß Anspruch 4 oder 5 einsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei man Blausäure an Butadien addiert unter Erhalt einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril.

10

12. Verfahren zur Isomerisierung organischer Nitrile in Gegenwart eines Katalysators, wobei man als Katalysator einen Übergangsmetallkomplex gemäß Anspruch 4 oder 5 einsetzt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei man 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril isomerisiert.

14. Verfahren nach Anspruch 10, wobei man Blausäure an ein 3-Pentennitril, 4-Pentennitril oder deren Gemische addiert unter Erhalt von Adipodinitril.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.